

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
KONEINSINÖÖRIOSASTO

Jarmo Gillberg

TULISTINALUEEN KORROOSIO-ONGELMAT
SOODAKATTILASSA

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkas-
tettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten
Otaniemessä 20.11.1984

Työn valvoja: prof. Nils-Erik Fagerholm

Työn ohjaaja: DI Antti Jaakkola

Tekijä ja työn nimi :

Gillberg Jarmo Markus

Tulistinalueen korroosio-ongelmat soodakattilassa

Päivämäärä : 20.11.1984**Sivumäärä :** 110+liit. 54**Osasto :**

Koneinsinööriosasto

Professuuri :

Lämpövoimalaitosten koneet

Työn valvoja :

prof. Nils-Erik Fagerholm

Työn ohjaaja :

DI Antti Jaakkola

Työssä on tarkasteltu soodakattilan tulistinalueella tapahtuvaa metallin korrodoitumista kokonaisvaltaisesti.

Työn kokeellisessa osassa on tutkittu kolmea soodakattilaa korroosiosondikokein ja savukaasunäyteanalyysin. Kokeellisessa osassa havaittuihin ilmiöihin on teoreettisella kirjallisuustutkimuksella ja lämpötilatasojen laskennalla pyritty löytämään syyt.

On havaittu, että savukaasujen koostumuksen hallinta on hyvin kompleksista ja ertyisesti kapasiteetiltaan suurissa, tutkimuksessa 1500 t k.a./d, soodakattiloissa savukaasujen sekoittuminen on vaillinaista. Seurauksena on pelkistävien savukaasuvyöhykkeiden syntyminen tulistinalueelle.

Lisäksi työssä on laskettu pahiten syöpyvien tulistinosien materiaalilämpötilat. Tuloksena päästään alueelle 530... 570 °C, kun tulistetun höyryn arvot ovat 80 bar ja 480 °C.

Savukaasukoostumuksen ja lämpötilojen yhteisvaikutuksena on korrodoiva ympäristö, joissa nykyisin käytettyjen austeniittisten terästen AISI 304 ja AISI 347 ei voida odottaa-kaan kestäväen ilman suojaavaa suolakerrostumaa ja käyttöä edeltävää passivoitumista.

Työn johtopäätöksenä on, että korroosion pysäyttäminen tulistinalueella vaatii hapettavan savukaasuympäristön aikaansaamista tai höyryn lämpötilan alentamista.

SISÄLLYSLUETTELO

Sivu

SYMBOLIT

INDEKSIT

LIITELUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. KORROOSIO	3
2.1 Yleistä	3
2.2 Korroosion erityispiirteet savukaasuympäristössä	4
2.3 Sähkökemiallinen jännitesarja	9
2.4 Valvaaninen korroosio	10
2.5 Passivaatio	14
2.6 Rakenteen epähomogeenisuus korroosiotekijänä	15
2.7 Kuoppakorroosio	16
2.8 Jännityskorroosio	18
3. TULISTINTERÄKSET	20
3.1 Materiaalivalinta	20
3.2 Teräksen lisäaineet	20
3.3 Teräksen lisäaineiden vaikutukset	24
3.3.1 Kromi (Cr)	24
3.3.2 Nikkeli (Ni)	26
3.3.3 Molybdeeni (Mo)	29
3.4 Martensiittiset ruostumattomat teräokset	30
3.5 Ferriittisten ruostumattomien terästen heikkoudet	32
3.5.1 Lohkohauraus	32
3.5.2 Sigmahauraus	33
3.5.3 475 °C-hauraus	33
3.5.4 Rakeenkasvuhauraus	34
3.6 Austeniittiset ruostumattomat teräokset	35
3.6.1 Yleistä	35
3.6.2 Työstökarkeneminen	36
3.6.3 Herkistyminen ja raerajakorroosio	37

3.6.4	Herkistymisen estäminen	38
3.6.4.1	Hiilen vähentäminen	38
3.6.4.2	Teräksen kylmämuokkaus	38
3.6.4.3	Teräksen stabilointi	39
3.6.5	Austenittisten terästen käyttö	39
3.6.6	Austenittisten terästen fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet	41
4.	TULISTIMEN MATERIAALILÄMPÖTILOJEN LASKENTA	42
4.1	Lämmön siirtyminen johtumalla	42
4.2	Lämmön siirtyminen säteilemällä	43
4.3	Lämpösäteily kaasuista	47
4.4	Yhdistetty kaasun ja pölyn lämpösäteily	52
4.5	Lämmönsiirto kaasuista seinämän lävitse	54
4.6	Materiaalilämpötilojen laskenta tutkituille kolmelle laitokselle eri kuormitustasoilla	55
4.6.1	Tulistimen lämpötehon jakautuminen tulistimen pystysuunnassa	59
4.6.2	Tertiäritulistimen alakäyrien lämpötilat	61
5.	MITTAUSTEN SUORITUS	64
5.1	Laboratorioanalyysit	64
5.2	Savukaasun lämpötilat	66
5.3	Höyryn lämpötilaseuranta tulistimilla	67
5.4	Prosessitiedot	68
5.5	Savukaasuanalyysit	69
5.6	Korroosiosondikokeet	72
6.	TULOKSET	75
6.1	Savukaasuanalyysit	75
6.2	Korroosiosonditutkimukset	81
6.2.1	Korroosiosondien koerenkaat	83
6.2.2	Koerenkaitten korroosionopeudet	85

	Sivu
6.3 Tulokset Åbo Akademin tutkimuksista	91
6.4 Tulokset Oy Keskuslaboratorio Ab:n tutkimuksista	94
6.5 Korroosiotekijöitten yhteenveto	95
6.5.1 Lämpötila	95
6.5.2 Savukaasu	96
6.5.3 Tulistinkerrostumat	98
7. YHTEENVETO	104
8. LÄHDELUETTELO	107

SYMBOLIT

A	pinta-ala, pölyn projektiopinta, lämmönsiirtopinta
a_v	absorbtio- tai emissiosuhde pölylle
B	pölypitoisuus
C	emissiokerroin
c	ionin konsentraatio
Cp	ominaislämpö vakiopaineessa
d	putken halkaisija, partikkelin keskihalkaisija
E	elektrodipotentiaali
F	Faradayn vakio
f	polarisaatiofunktio, lämpösäteilyn korjaustermi
h_s	lämmönsiirtymiskerroin Stantonin luvun avulla
I	galvaanisen virran voimakkuus, säteilyn intensiteetti
K	putken seinämän ohenemisnopeus
k	ainevakio, lämmönsiirtokerroin
L	kerrospaksuus
l	putken pituus, säteen keskimääräinen pituus
M	molekyyllipaino, säteilyteho
n	ionin valenssi
Nu	Nusseltin luku
P	lämpöteho
p	absoluuttinen paine, osapaine
Pr	Prandtlin luku
q	lämpövirran tiheys
R	vastus, lämmönsiirtovastus
Re	Reynoldsin luku
S	seinämävahvuus, kaasukerroksen vahvuus
St	Stantonin luku
T	absoluuttinen lämpötila
t	aika, lämpötila °C
W	liuenneen anodimetallin paino
w	höyryn keskinopeus

α	absorbtiosuhde, lämmönsiirtymiskerroin
ε	spektrinen emissiviteetti, emissiviteetti
λ	lämmönjohtavuus, aallonpituus
ν	höyryn kinemaattinen viskositeetti
ρ	heijastussuhde, tiheys
σ	kehäjännitys, tilastollinen hajonta
σ_0	Stefan-Boltzmannin vakio
τ	läpäisysuhde
Φ	lämpövirta
γ	lämpöteho pituusyksikölle

INDEKSIT

a	anodi
c	konvektio
e	elektrolyytti
g	kaasu
h	höyry
k	katodi
l	kerrostuma
m	metalli
p	putki
r	säteily
s	mustakappale, sisäpuolinen
st	pöly
tot	kokonais
u	ulkopuolinen
w	seinämä
O	alkutila, normaali
'	sisäpinta
"	ulkopinta
λ	aallonpituuden funktiona

LIITELUETTELO

1. Lipeän ja suolan laboratorioanalyysit
 - 1.1 Oy Metsä-Botnia Ab
 - 1.2 Oy Wilh. Schauman Ab
 - 1.3 Veitsiluoto Oy
2. Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s
 - 2.1 Oy Metsä-Botnia Ab 28.2. - 4.3.1983
 - 2.2 Oy Metsä-Botnia Ab 5.3. - 8.3.1983
 - 2.3 Oy Wilh. Schauman Ab 25.5. - 29.5.1983
 - 2.4 Oy Wilh. Schauman Ab 30.5. - 2.6.1983
 - 2.5 Veitsiluoto Oy 5.9. - 9.9.1983
3. Savukaasun lämpötilat
 - 3.1 Oy Metsä-Botnia Ab
 - 3.2 Oy Wilh. Schauman Ab
 - 3.3 Veitsiluoto Oy
4. Tulistinputkien pintalämpötilat
5. Laitosten prosessitiedot vuorokausikeskiarvoja
 - 5.1 Oy Metsä-Botnia Ab
 - 5.2 Oy Wilh. Schauman Ab
 - 5.3 Veitsiluoto Oy
6. Soodakattiloiden toiminta-arvoja mittausjaksojen keskiarvoina
7. Kaasunäyteanalyysit
 - 7.1 - 7.5 Oy Metsä-Botnia Ab
 - 7.6 - 7.12 Oy Wilh. Schauman Ab
 - 7.13 - 7.15 Veitsiluoto Oy
8. Mikroskooppikuvia ultraäänipestyjen koerenkaitten tulipesän puoleisesta pinnasta
 - 8.1 - 8.4 Oy Metsä-Botnia Ab
 - 8.5 - 8.8 Oy Wilh. Schauman Ab

9. Korroosionopeus lämpötilan funktiona

- 9.1 Oy Metsä-Botnia Ab (Åbo Akademin kokeet)
- 9.2 Oy Wilh. Schauman Ab (Åbo Akademin kokeet)
- 9.3 Oy Wilh. Schauman Ab (KCL:n kokeet)
- 9.4 Veitsiluoto Oy (KCL:n kokeet)

1. JOHDANTO

Soodakattiloiden koon kasvaessa ja höyryn lämpötilaa ja painetta nostettaessa tulistinten ja erityisesti tertiääritulistimen alakäyrien korroosio on kiihtynyt voimakkaasti. Aikaisemmin yleisesti käytettyjen Cr-Mo-terästen, laadut 10 Cr-Mo 910 ja 13 Cr-Mo 44, korroosio oli niin voimakasta, että alakäyrien vaihtoväliksi tuli vain kaksikin vuotta.

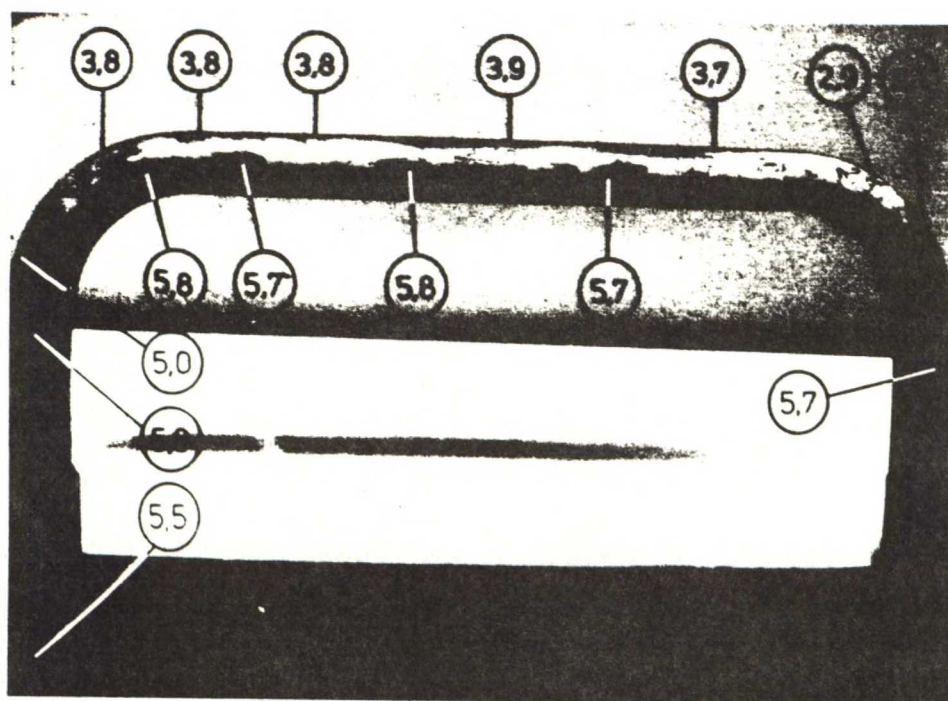
Yleisesti on jo kauan tiedetty austeniittisten ruostumattomien terästen hyvät korroosionkesto-ominaisuudet ja 1960-luvun alussa asennettiin ensimmäiset austeniittiset tulistimen alakäyrät Rauma-Repola Oy:n CE-kattilaan.

Laboratorio- ja kenttäkokeet sekä Suomessa että Ruotsissa vahvistivat austeniittisen ruostumattoman teräksen hyvän korroosionkestävyyden soodakattilan tulipesä- ja tulistinolosuhteissa.

1970-luvun alusta lähtien on loppuunkäytetyt Cr-Mo-käyrät yleisesti vaihdettu austeniittisesta ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin käyriin ja vuodesta 1977 lähtien Suomessa käyttöönotetuissa neljässä uudessa soodakattilassa on kaikki sekundääri- ja tertiääritulistinten alakäyrät austeniittista terästä.

Tällä hetkellä Suomessa käytössä olevista kahdestakymmenestä yhdeksästä soodakattilasta viidessätoista on austeniittisia ruostumattomia alakäyriä, kymmenessä kattilassa kaikki sekundääri- ja tertiääritulistinten alakäyrät ovat austeniittista materiaalia, kolmessa kattilassa merkittävä osa on austeniittisia ja kahdessa kattilassa vain muutama alakäyrä on austeniittista terästä.

Vuonna 1982 havaittiin kolmella laitoksella voimakasta alakäyrien korroosiota. Alakäyrien materiaalina oli kaikissa tapauksissa austeniittinen ruostumaton teräs, laatu AISI 347. Korroosio on keskittynyt käyrän etupuolelle, käyrän takapuolella ei syöpymistä ole havaittu. Syöpymisnopeudet ovat olleet keskimäärin tulistimilla 0,2...0,3 mm/vuosi, kuitenkin tulistimen laidoilla maksimisyöpymisnopeudet ovat olleet 1,5...3 mm/vuosi.



Kuva 1: Korrodoitunut austeniittinen tulistimen alakäyrä. Seinämä-
vahvuudet mm. /1/

Yllättävän voimakkaan korroosion havaitseminen antoi Teollisuuden lämpötekniillisen kerhon Soodakattilajaokselle aiheen käynnistää tämä tutkimus helmikuussa 1983.

Samaa korroosiosonditekniikkaa, kuin tässäkin tutkimuksessa, on käytetty jo varhaisemmissakin kenttäkokeissa. Uutta tässä tutkimuksessa on pyrkimys laaja-alaisesti selvittää tulistinolosuhteiden korroosiotekijät savukaasuanalyyseillä, lämpötilamittauksilla ja lipeän näytteenotoilla. Tutkimuksen kokeellinen osa suoritettiin kolmena kahden viikon jaksona maaliskois-, touko- ja syyskuussa 1983 kolmella eniten tulistinkorroosiosta kärsineellä laitoksella; Oy Metsä-Botnia Ab Kaskinen, Oy Wilh. Schauman Ab Pietarsaari ja Veitsiluoto Oy Kemijärvi.

Tutkimuksen tekoon ovat osallistuneet Åbo Akademi lyhytaikaiskorroosiosondeilla, Oy Keskuslaboratorio Ab (KCL) korroosiosondeilla ja lipeänäyteanalyyseillä sekä EKONO Oy savukaasuanalyysi- ja lämpötilanmittauslaitteistoilla. Tutkimuksen suunnittelu on myös tehty EKONO Oy:ssä.

2. KORROOSIO

2.1 Yleistä

Kattila ja tulistinputkiston korroosio aiheuttaa ongelmia putkiston lyhentyneen käyttöajan ja heikentyneen käyttöturvallisuuden takia.

Korroosion seurauksena putken poikkileikkauspinta-ala pienenee ja siten kehäjännitys kasvaa.

$$\delta = \frac{\delta_0}{1-Kt} \quad (1)$$

$$\delta_0 = \frac{p \cdot d}{2s_0} \quad (2)$$

$$K = \frac{s_0 - s}{s_0 \cdot t} \quad (3)$$

δ_0 = kehäjännitys alkutilassa

K = putken seinämän ohenemisnopeus

t = aika

p = absoluuttinen paine putken sisällä

d = putken halkaisija

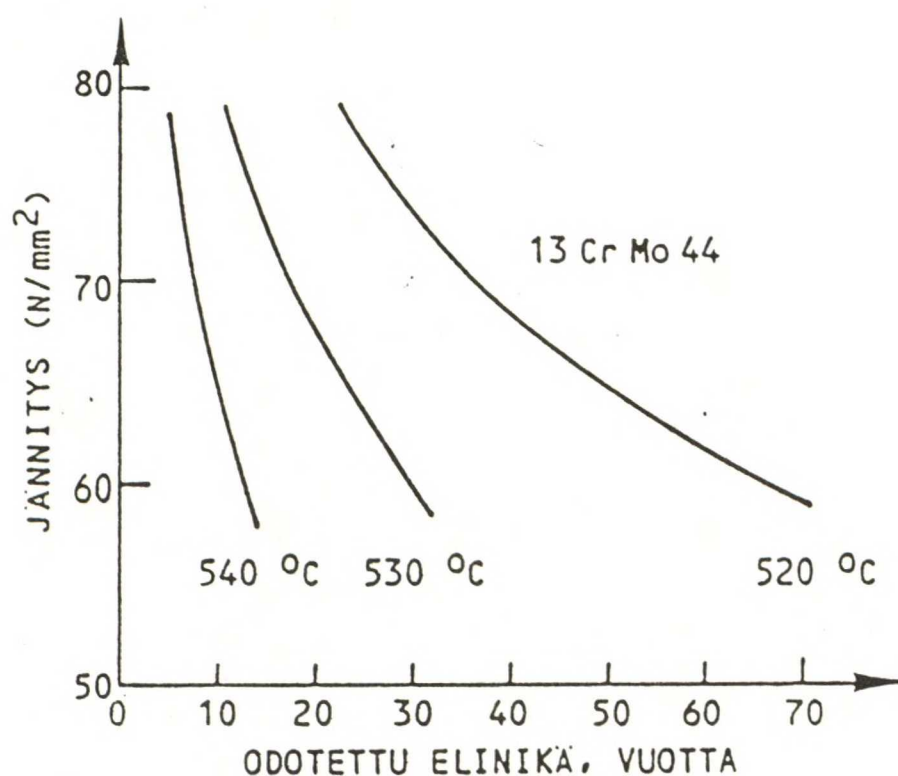
s_0 = seinämävahvuus alkutilassa

s = muuttunut seinämävahvuus

Korroosiotyypistä riippuen vaurio voi tulla hyvinkin yllättäen. Kuoppakorroosio aiheuttaa pieniä, syviä, pistemäisiä syöpymiä, joissa kehäjännitys kasvaa paikallisesti hyvinkin suureksi ja ilman riittävää seuranta- ja ennakoitua voi materiaalin murtojännityksen ylittymisen seurauksena olla putkivaurio.

Ennustemalleja syöpymiselle, varsinkin kuoppakorroosion kyseessä ollessa, on vaikea laatia.

Lisäksi tulistinputkistoa rasittaa viruminen, jolloin jännityksen ja lämpötilan yhteisvaikutuksena seuraa käyttöiän lyheneminen. Viruminen heikentää putkea tuottamalla mikrorakenteellisia vaurioita. /2/.



Kuva 2: Kattilaputken viruminen. /2/

2.2 Korroosion erityispiirteet savukaasuympäristössä

Soodakattilan tulistinalueella vaikeimmat korroosio-olosuhteet ovat, kun savukaasu pääsee vaikuttamaan suoraan paljaaseen teräksen pintaan, tai kun teräksen pinnalla on sulfidisula. Kiinteä tulistinkerrostuma yleensä suojelee terästä korroosiolta. Normaalisti ajetun soodakattilan tulistinkerrostumissa ei sulfideja saisi esiintyä.

Hiiliteräksillä korroosioauriot savukaasu ympäristössä ovat aiheutuneet suojaavan Fe_3O_4 - eli magnetiittikerrostuman rikkoutumisesta tai sen muodostumisen estymisestä. Tietyillä lämpötiloilla ja savukaasukoostumuksilla teräs reagoi savukaasun rikkiyhdisteiden kanssa sulfidoituen rautasulfidiksi FeS . Rautasulfidi ei suojaa terästä korroosiolta. Teräksen pinnalla esiintyvä sula voi myös liuottaa terästä suojaavat pintakerrokset pois.

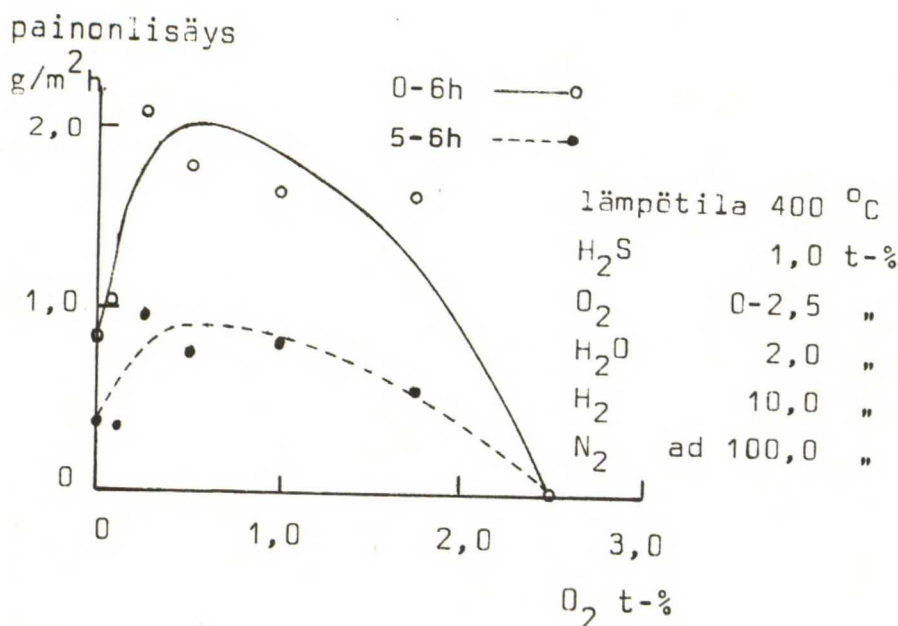
Laboratoriokokeilla /29/ on Oy Keskuslaboratorio Ab:ssä simuloitu savukaasujen aiheuttamaa korroosiota eri rikki-/happipitoisuuksien suhteilla. Korroosionopeuden kuvaamiseen on käytetty käsitettä "painonlisäys $\text{g/m}^2\text{h}$ ", joka tarkoittaa teräksen korroosiotuotteiden aiheuttamaa näytteen painonnousua, kun siihen kiinnittyy korrodoivia atomeja ja molekyylejä. Altistusaika on ollut 6 tuntia, korroosionopeus on määritetty 0-6 h keskimäärin tuntia kohden sekä erikseen viimeiselle tunnille (5-6 h).

Taulukko 1: Näytepalan painonlisäys $\text{g/m}^2\text{h}$ 13 Cr ja AISI 304 teräksillä O_2 -pitoisuutta vaihdellen seoksessa, jonka muu koostumus on 1 t-% H_2S , 2 t-% H_2O , 10 t-% H_2O ja loput N_2 . Lämpötila 400°C . /29/

O_2 -pitoisuus t-%	0-6 h		5-6 h	
	painonlisäys $\text{g/m}^2\text{h}$		painonlisäys $\text{g/m}^2\text{h}$	
	13 Cr	AISI 304	13 Cr	AISI 304
0,05	4,3	0,8	3,1	0,37
0,10		1,1		0,34
0,15	6,6		4,2	
0,25		2,1		0,94
0,50	10,7	1,8	8,0	0,75
1,00	13,4	1,6	9,8	0,81
1,50	0,1		0,07	
1,75		1,6		0,56
2,00	0,1		0,04	
2,50		0,0		

Taulukon 1 perusteella voidaan päätellä 13 Cr-teräksen suhteen korroosio-olosuhteiden olevan vaikeimmillaan, kun rikkivedyn ja hapen osapaineet savukaasussa ovat yhtäsuuret. AISI 304 kärsii eniten korroosiosta savukaasussa, jossa rikkivedyn osapaine on 2...4 kertainen hapen osapaineeseen verrattuna.

AISI 304 teräksen suhteen hapen ja rikin osapaineiden yhteys on esitetty kuvassa 3.



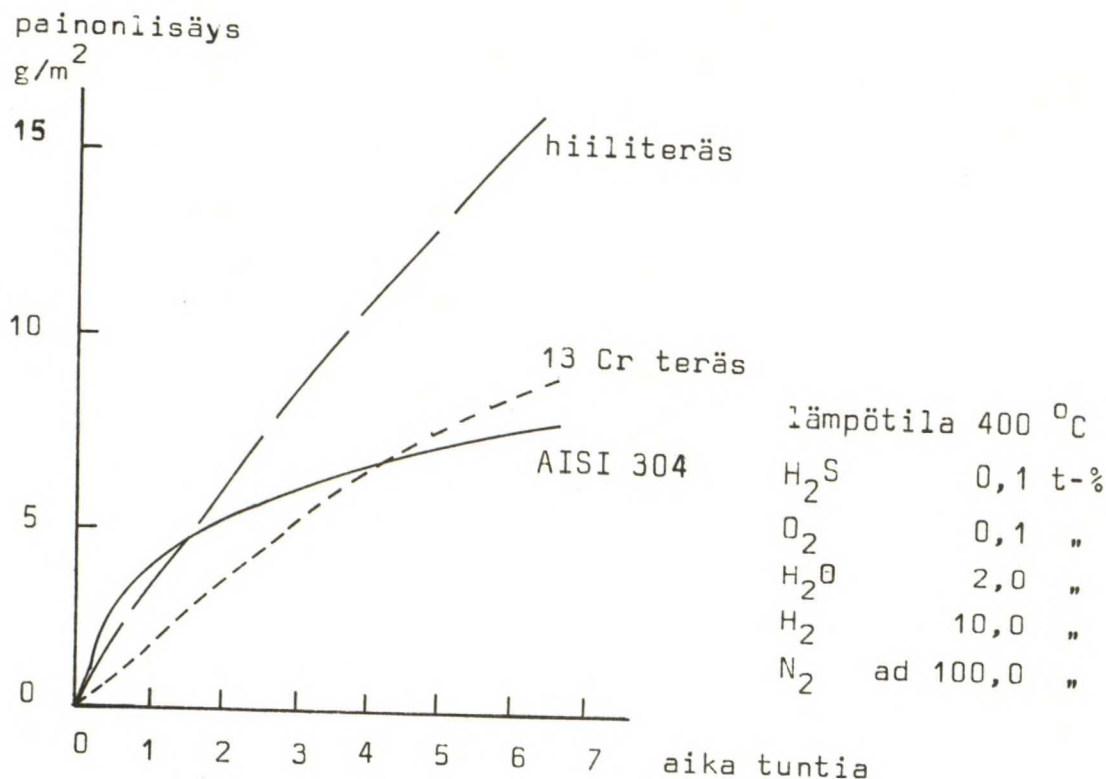
Kuva 3: Korroosionopeuskäyrät AISI 304 austeniittiselle ruostumattomalle teräkselle happipitoisuuden 0-2,5 t-% funktiona. /29/

Eri teräslaaduilla korrodoituminen kaasuymäristössä on lähinnä riippuvainen teräksen kromipitoisuudesta. Austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä korroosion käynnistyminen on lisäksi riippuvainen siitä, onko teräs korroosioaltistuksen alkaessa aktiivisessa vai passiivisessa tilassa (kts. luku 2.5 Passivaatio).

Taulukko 2: Laboratoriokokeissa käytettyjen teräslaatuojen seosaine-analyysi. /29/

	Seosaineanalyysi p-%					
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
hiiliteräs	0,15	0,55	0,12			
13 Cr teräs	0,06	0,35	0,37	12,8	0,10	0,01
AISI 304	0,04	0,7	0,24	18,0	9,4	0,02

Kaasu ympäristössä korroosiotuotteet jäävät metallin pintaan. Jos syntyvä kerrostuma on tiivis, niin se paksuuntuessaan hidastaa metallin korrodoitumista. Kuvassa 4 on kolmen erityyppisen teräksen korroosionopeuksia ajan funktiona. On ilmeistä, että hiiliteräksellä ei korrodoitumista hidastavia, riittävän tiiviitä, kerrostumia synny. Austeniittisella ruostumattomalla teräksellä korroosion alkunopeus on suuri, mutta jo 5 tunnin kohdalla se on hidastunut alle muiden korroosionopeuden.



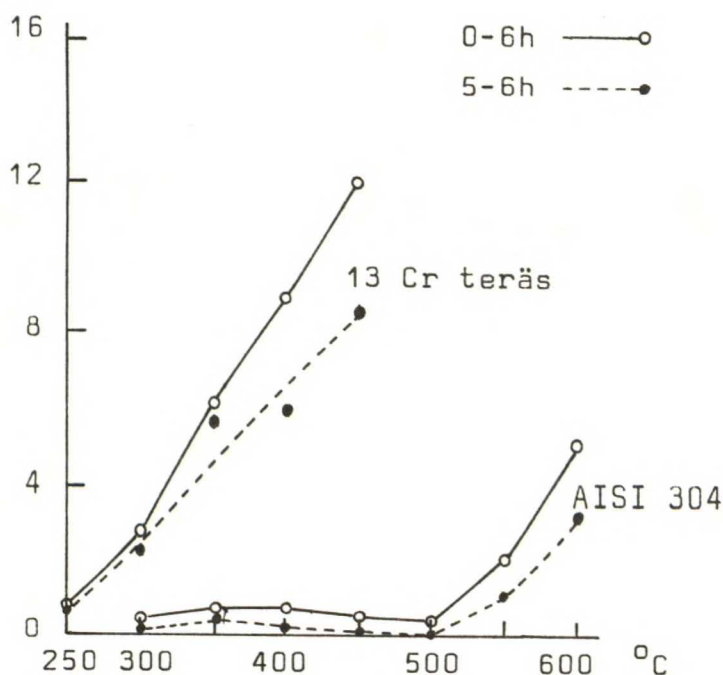
Kuva 4: Kolmen terästyypin korroosionopeudet vakioituissa laboratorioolosuhteissa. /29/

Koska austeniittisen ruostumattoman teräksen korroosionopeus on ratkaisevasti riippuvainen teräksen pintaan kiinnittyvän, metallin korrodoitumisen seurauksena syntyvän oksidikerrostuman säilymisestä, on ymmärrettävissä miksi tulistinosuhteissa tulistinputken pinnalla oleva sula ja pelkistävät savukaasut nopeuttavat austeniittisten terästen korroosiota ennalta arvaamattomasti.

Edellä selostetut laboratoriokokeet on suoritettu lämpötilassa 400 °C. Kuitenkin korroosiosta eniten kärsivät tertiääritulistimen alakäyrät toimivat tätä korkeammassa lämpötilassa, onhan jo tulistetun höyryn lämpötilakin noin 480 °C, joten korroosionopeuden lämpötilariippuvuutta on syytä selvittää melko laajalla lämpötilavälillä.

painonlisäys

$\text{g/m}^2\text{h}$



Kuva 5: 13 Cr teräksen ja AISI 304 austeniittisen ruostumattoman teräksen korroosionopeuksien lämpötilariippuvuus. /29/

Tavallisen kromiseosteisen teräksen korroosionopeuden ja lämpötilan välillä on lähes lineaarinen riippuvuus. Austeniittinen ruostumaton teräs taas on korroosionopeutensa suhteen lähes riippumaton lämpötilasta 500 °C raja-arvoon asti, jonka jälkeen AISI 304 teräksen korroosionopeus nousee jyrkästi.

Myöhemmin on luvussa 4 Tulistimien lämpötilojen laskenta määritetty tertiäritulistimen alakäyrien materiaalilämpötilat.

2.3 Sähkökemiallinen jännitesarja

Sähkökemialliset reaktiot edellyttävät ionien siirtymistä elektrolyyteissä, ennen kaikkea liuoksissa, joita suolat, hapot ja emäkset muodostavat veden kanssa.

Kuivassa ilmassa, siis kun lämpötila on kastepisteen yläpuolella, ei varsinaista sähkökemiallista korroosiota voi tapahtua. Höyrytekniikassa savukaasut sisältävät aina vesihöyryä, soodakattilassa erityisen paljon, sillä polttoliipeä sisältää noin 35 % vettä ja lisäksi tulistinten kasvanut nuohoustarve tuo kattilaan vesihöyryä. Näin soodakattilan tulistinalueella on suotuisat olosuhteet suolakerrostuman toimia elektrolyyttinä, sisältäen lipeän polton rikkiemissioiden seurauksena sulfideja.

Metallien elektrodipotentiaalit osoittavat metallien "jaloutta" eli suhteellista asemaa normaalivetyelektrodiin (NHE). Yleensä metalleja vertaillaan toisiinsa suhteessa vetyyn eli vetyasteikolla.

Taulukko 3: Sähkökemiallinen jännitesarja vetyasteikolla. /3 s. 535/

elektrodi	normaalipotentiaali (voltteina), 25° C	elektrodi	normaalipotentiaali (voltteina), 25° C
K ⁺ /K	-2,92	Ni ⁺⁺ /Ni	-0,25
Ca ⁺⁺ /Ca	-2,87	Sn ⁺⁺ /Sn	-0,14
Na ⁺ /Na	-2,71	Pb ⁺⁺ /Pb	-0,13
Mg ⁺⁺ /Mg	-2,34	H ⁺ /H ₂ , Pt	0
Be ⁺⁺ /Be	-1,70	Cu ⁺⁺ /Cu	+0,34
Al ⁺⁺⁺ /Al	-1,67	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ⁺⁺ /Mn	-1,05	Hg ₂ ⁺⁺ /2 Hg	+0,80
Zn ⁺⁺ /Zn	-0,76	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ⁺⁺⁺ /Cr	-0,71	Pt ⁺⁺ /Pt	n. +1,2
Fe ⁺⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺⁺⁺ /Au	+1,42
Cd ⁺⁺ /Cd	-0,40	Au ⁺ /Au	+1,68
Co ⁺⁺ /Co	-0,28		

Sähkökemiallisessa jännitesarjassa alemman elektrodipotentiaalin omaava metalli toimii elektrolyytin vaikutuksesta anodina liueten elektrolyyttiin ja ylemmän elektrodipotentiaalin omaava metalli toimii katodina saostuen elektrolyytistä.

Vaihtelevan konsentraation liuoksille voidaan normaalipotentiaalin avulla laskea elektrodipotentiaali E :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg C \quad (4)$$

E_o = normaalipotentiaali

n = ionin valenssi

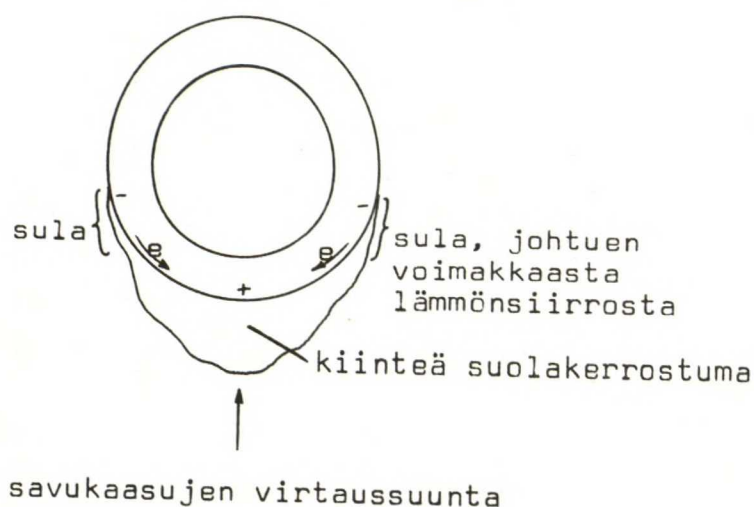
c = ionin konsentraatio

Erikoisen merkittävää on metallin asema sähkökemiallisessa jännitesarjassa vedyn suhteen, sillä vety-ioni toimii katodireaktion ylläpitäjänä vesiliuoksissa ja hapoissa ja metallin liukeneminen riippuu vetyionin ja metallin elektrodipotentiaalien erosta. Kun vedyn elektrodipotentiaali jo puhtaassa vedessä ja neutraaleissa vesiliuoksissa on vain $-0,413$ V voivat ainoastaan kadmiumia (Cd) epäjalommat metallit vapauttaa vetyä ja esimerkiksi raudan (Fe) ja kromin (Cr) elektrodipotentiaalit eroavat niin vähän vedyn elektrodipotentiaalista, että näistä metalleista ja vedystä ei synny anioni-kationiparia. /3/

Myös muut systeemit ($2\text{OH}^-/\text{O}_2$) ylläpitävät korroosiota.

2.4 Galvaaninen korroosio

Elektrolyytin kostuttamalle metallipinnalle muodostuvat anodiset ja katodiset kohdat aiheuttavat galvaanisen virran syntymisen. Anodiksi sanotaan kohtia, joissa elektrodipotentiaali on pienempi kuin muualla ja joissa metalli sen takia pyrkii liukenemaan lähettäen elektrolyyttiin positiivisia ioneja. Katodisissa kohdissa elektrolyytin positiiviset ionit luovuttavat varauksensa metallille ja pelkistyvät sen pintaan.



Kuva 6: Kiinteän suolakerrostuman ja sulfidisulan synnyttämä galvaaninen piiri tulistinputken pintaan. /30 s. 122/

Galvaaninen pari voi muodostua kahdesta eri metallista, jolloin jalompi metalli toimii katodina ja epäjalompi anodina.

Galvaaninen pari voi syntyä myös passivoituneen tai korroosiosuojatun metallin pintaan tulleen naarmun ja ehjänä säilyneen pinnan välisen elektrodipotentiaalieron vaikutuksesta. Vioittunut pinnanosa toimii tällöin anodina ja ehjä osa katodina.

Anodimetallin liukeneminen eli galvaaninen korroosio riippuu galvaanisen virran voimakkuudesta Faradayn lain mukaan:

$$W = \frac{t M I}{F n} \quad (5)$$

W = liuenneen anodimetallin paino

t = aika

M = anodimetallin molekyylipaino

I = galvaanisen virran voimakkuus

F = Faradayn vakio

n = metalli-ionin valenssi

Galvaaninen sähkövirta edellyttää, että anodi ja katodi ovat johtavassa yhteydessä myös elektrolyytin ulkopuolella, kuten esimerkiksi kahden metallin liitoksessa.

Varsinkin jos elektrolyytti liuottaa metalli-ioneja huonosti, muodostuu anodin läheisyyteen keskimääräistä korkeampi M^{Z+} -ionikonsentraatio. Tämä anodin läheisyydessä tapahtuva konsentraatiopolarisaatio pienentää galvaanisen elementin tehollista sähkömotorista voimaa ja heikentää galvaanista korroosiota.

Galvaanisen virran kulku vaikeutuu, jos katodin pinnalle kerääntyy vetyioneja ilman, että ne luovuttavat varauksensa katodille. Tämä ns. vety-ylijännite pienentää katodin elektrodipotentiaalia ja vetyionit pääsevät yhtymään kaasumolekyyleiksi vain jos galvaanisen elementin sähkömotorinen voima ylittää vety-ylijännitteen.

Vety-ylijännite on tärkein katodilla esiintyvistä polarisaatioilmiöistä ja heikentää galvaanista korroosiota pienentämällä galvaanisen elementin tehollista sähkömotorista voimaa.

Polarisaation vaikutus elektrodien potentiaaleihin voidaan esittää lauseikkeilla:

$$E_k = E'_k - f_k I/A_k \quad (6)$$

$$E_a = E'_a + f_a I/A_a \quad (7)$$

E_k = katodin tehollinen polarisoitunut potentiaali

E_a = anodin tehollinen polarisoitunut potentiaali

E'_k = katodin potentiaali avoimessa piirissä

E'_a = anodin potentiaali avoimessa piirissä

f = polarisaation voimakkuutta kuvaava polaarisaatiofunktio

I = galvaanisen virran voimakkuus

A = elektrodin pinta-ala

Galvaanisen virran voimakkuuden määrää Kirchhoffin toinen laki:

$$\sum E = \sum I R \quad (8)$$

$$\text{eli } E_k - E_a = I (R_e + R_m) \quad (9)$$

R_e = elektrolyyttiosan vastus

R_m = metalliosan vastus

Näin onkin helposti tajuttavissa polarisaation vaikutus elektrolyyttiosan vastuksen kasvuna ja galvaaninen korroosio on sitä pienempi, mitä suurempi on summa $R_e + R_m$.

Kun galvaaninen korroosio riippuu elektrodin pinta-alasta kaavojen 6 ja 7 osoittamalla tavalla, aiheutuu anodin pinta-alan pienenemisestä virrantiheyden kasvu ja anodin kiihtynyt korroosio. Samaan lopputulokseen johtaa katodin pinta-alan kasvu kasvaneen virranvoimakkuuden seurauksena.

Polarisaation galvaanista korroosiota ehkäisevä vaikutus kumoutuu depolarisaatioilmiön vaikutuksesta; konsentraatiopolarisaatio häviää, jos elektrolyyttiä sekoitetaan tai elektrodien suojakalvoihin perustuva polarisaatio kumoutuu suojakalvoja liuottavien depolarisaattorien vaikutuksesta.

Käytännössä esiintyvien korroosioilmiöiden kannalta ovat tärkeitä depolarisaattorit, jotka yhtyvät galvaanisen virran vaikutuksesta katodille kerääntyvään vetyyn ja eliminoivat vety-ylijännitteen vaikutuksen. Näitä ovat elektrolyyttiin liuennut happi sekä hapettavat suolat ja hapot. Happi reagoi katodille keräytyneitten vety-ionien kanssa muodostaen vettä.



Happi-vety-reaktion tarvitsemat elektronit luovuttaa katodi ja galvaaninen virta pääsee kulkemaan, vaikka katodimetallin vety-ylijännite olisi galvaanisen elementin sähkömotorista voimaa suurempi. /3/.

2.5 Passivaatio

Hapettava käsittely aiheuttaa transitiometalleissa: kromissa, nikkelissä, koboltissa, molybdeenissä, wolframissa sekä myös raudassa ja näiden seoksissa esimerkiksi ruostumattomissa teräksissä passivoitumisen, joka ilmenee metallin elektrodipotentiaalin nousuna.

Passivaation vaikutukset eivät kuitenkaan ole pysyviä, ne voivat hävitä pelkistävässä olosuhteissa, jolloin metalli tulee jälleen aktiiviseksi ja sen normaalipotentiaali omaksuu entisen alhaisen arvonsa.

Passivoituneen metallin korkea normaalipotentiaali merkitsee hyvää korroosionkestävyyttä, kun metallia käytetään olosuhteissa, joissa passiivisuus säilyy.

Elektrodipotentiaalin noususta johtuva passivoituminen ajatellaan tapahtuvan siten, että metallin pintaan muodostuu suojaava kalvo. Tämä kalvo ei kuitenkaan muodostu oksideista eikä muistakaan kemiallisista yhdisteistä erillisenä kerroksena, vaan pintaan adsorboituneista atomeista tai molekyyleistä.

Edellytyksenä passivaatiokalvon muodostumiselle on, että metallin elektroniverhossa on transitiometalleille tyypilliseen tapaan vajaita elektroneja. Tällöin metallin pintaan voi adsorboitua atomeja ilman, että ne muodostaisivat metallin kanssa kemiallisia yhdisteitä. Samalla tulevat metallin pintaosien atomien sekundääriset valenssit tyydyttyiksi ja sen osoittama kemiallinen affiniteetti pienenee.

Elektroniverhon rakenteista johtuu, että eri transitiometallien passivoitumistaipumukset ovat eri suuria. Voimakkaasti passivoituvia metalleja ovat kromi, nikkeli ja molybdeeni ja esimerkiksi kromin seostus rautaan atomisuhteessa 1:5 eli 15,7 p-% kromia passivoi raudan monissa käytössä kysymykseen tulevissa olosuhteissa.

Vedyn passivaatiota heikentävä vaikutus johtuu muutoksista, jotka vety metallin pintaan adsorboituessaan tai metalliin liuetessaan aiheuttaa metalliatomien elektroniverhoon. Vety pystyy pelkistämällä hävittämään metallin pinnalta passivaatiokalvon ja oksideista tai muista kemiallisista yhdisteistä muodostuneen hapettumiskalvon.

Kloorivedyn (HCl) vety-ionien haitallisuuden lisäksi hapon kloori-ionit aiheuttavat passivoituneille metalleille korroosio-ongelmia. Cl^- -ionit kykenevät, kuten muutkin halogeeni-ionit tunkeutumaan passivoitumisen yhteydessä muodostuneen kalvon lävitse. Pienetkin määrät klorideja voivat tuhota metallin passiivisuuden olosuhteissa, joissa se muuten hyvin säilyy. Kun niiden vaikutus on paikallinen, keskittyen erillisiin pinnan vauriokohtiin, aiheutuu siitä kuoppakorroosiota. /3/

Ruostumattomien terästen passivoituminen vaatii hapettavia olosuhteita jatkuvasti, sillä kuten edellä on todettu voi pelkistävä ympäristö hetkellisestikin vaikuttavana hävittää passivoitumisen metallilta. Lisäksi passiivisuus heikkenee yleensä lämpötilan noustessa.

Cr-teräkset vaativat vain 10^{-20} barin hapen osapaineen 500°C lämpötilassa pysyäkseen passiivitilassa. Tulistinkerrostumat ja sula luovat olosuhteet, joissa metalli tai teräs voi aktivoitua.

2.6 Rakenteen epähomogeenisuus korroosiotekijänä

Siinäkin tapauksessa, että elektrolyytti on kontaktissa yhden ainoan metallin kanssa, on edellytyksiä galvaanisten piirien muodostumiseksi olemassa, erikoisesti kun metalli on kiderakenteeltaan heterogeeninen.

Kun esimerkiksi ruostumattomien terästen kauppalaaduissa erkautuu austeniitin raerajoille kromia sisältäviä karbideja, voi raerajojen ympäristöön muodostua yhtenäinen diffuusiopiha eli alue, jonka kromipitoisuus on alentunut. Jos tämän alueen kromipitoisuus jää niin pieneksi, ettei se kykene passivoitumaan, tulevat aktiiviset raja-alueet elektrolyytissä anodeiksi pinta-alaltaan huomattavasti suuremman passivoituneen metallipinnan suhteen.

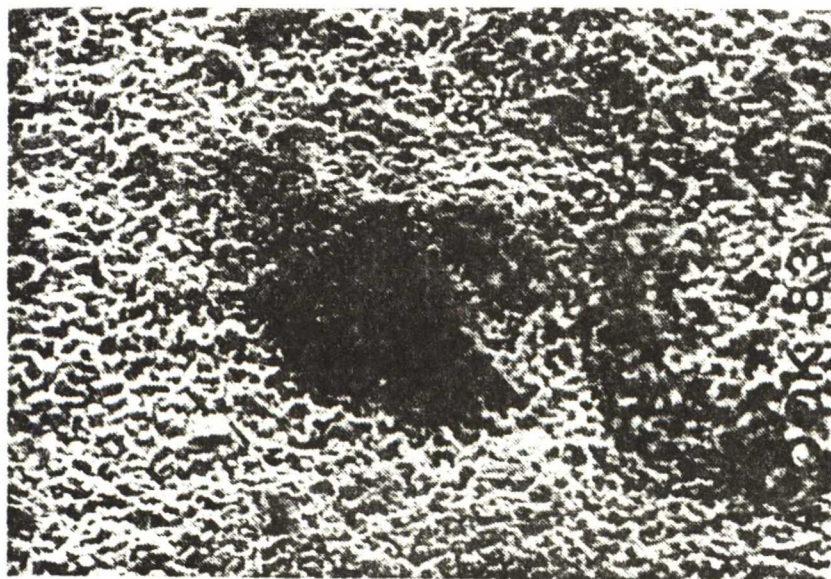
Näin syntyneiden galvaanisten elementtien sähkömotorinen voima kasvaa suureksi passivoituneen ja aktiivisen austeniittisen teräksen suuren elektrodipotentiaalieron vuoksi. Korroosio tehostuu galvaanisen virran voimakkuuden ja anodin, suhteessa katodiin, pienen pinta-alan vuoksi.

Rakenteen epähomogeenisuudesta johtuva korroosio on tyypiltään raera-jakorroosiota, jonka vaarallisuus johtuu siitä, että se pääsee etene-mään raerajoja pitkin metallin sisään hajoittaen metallin erillisiksi kiteiksi.

Austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä korroosio johtuu pääasial-lisesti kromikarbidierkaumien aiheuttamista aktiivisiksi jääneistä alueista, joten teräksen valmistuksessa noudatettu huolellisuus, samoinkuin ylikuumentumisen varominen käytön aikana ovat ensiarvoisen tärkeitä teräksen korroosionkestävyyden säilymiselle. /3/.

2.7 Kuoppakorroosio

Ruostumattomissa teräksissä ja muissa passivoituviissa metalleissa tapahtuva korroosio on yleensä tyypiltään kuoppakorroosiota (engl. pitting), joka tunkeutuu metalliin nopeasti pienillä erillisillä alueilla, muodostaen sen pintaan lukuisia pieniä kuoppia raerajoille ja rakeiden sisustoihinkin.



Kuva 7: Kuoppakorroosio, puolipallon muotoinen syöpymä syvyys n. 40 μm .
Suurennus 500 x. /4/

Kuopan muodostuminen alkaa siten, että passivoitunut kalvo vioittuu joltakin, tavalla tai toisella, siihen otolliselta ydinkohdalta tiettyjen elektrolyyttien ollessa kosketuksissa metallin pintaan. Näin muodostuu paikalliselementti, jonka anodina on pieni aktivoitunut ydinalue ja katodina passiiviseksi jäänyt suuri pinta sen ympärillä. Syntyneelle "passiivisaktiiviselle" galvaaniselle elementille on tunnusomaista suuri sähkömotorinen voima, teräksessä 18:8 (AISI 304) esimerkiksi 0,6 voltia, ja siksi kuoppakorrosio muodostuu haitalliseksi juuri passivoituissa metalleissa.

Vaikka kuoppakorrosion edellytyksenä olevan passivoituneen kalvon murtumisen syistä ei ollakaan täysin selvillä, tiedetään näiden syiden osaksi johtuvan metallista ja osaksi elektrolyytistä.

Tiedetään, että kuoppakorrosiota tapahtuu erikoisesti sellaisissa elektrolyyteissä, joissa on Cl^- -ioneja sekä lisäksi liuennutta happea tai hapettavia suoloja, esimerkiksi FeCl_2 tai FeCl_3 . Viimeksi mainitut ovat tarpeen depolarisaattoreina sellaisille paikalliselementeille, joita syntyy, kun Cl^- -ionit synnyttävät passivoituneeseen kalvoon murtumia.

Syövyttävän elektrolyytin sisältäessä Cl^- -ioneja muodostuu kuoppiin anodisen reaktion tuloksena hapan ferrokloridia (FeCl_2) sisältävä liuos, jonka ehkäistessä passivoitumista pysyy kuoppa galvaanisen virran kulkiessa aktiivisena. Näin ei korroosiolle synny mitään estettä kuopan pohjalla. Kuopan sivukasvu sen sijaan estyy, koska passiivinen pinta pyrkii säilyttämään passiivisuutensa sille katodisen reaktion tuloksena muodostuvien laimeiden emästen ansiosta. Kun korrosio tapahtuu paikallisena ja lähinnä syvyysuntaan se voi muodostua tuhoisaksi jo paljon ennen kuin painohäviöt kasvavat suuriksi.

Metallin osuus kuoppakorrosion alkuunpääsyyn perustuu mm. siihen, että rakenteessa on aina kohtia, joissa passivoituneen kalvon vioittuminen pääsee tapahtumaan muita pinnan alueita helpommin.

Näitä kohtia ovat esimerkiksi austeniitin epähomogeenisuudesta johtuvat vähäkromiset raeraja-alueet sekä sulfidisulkeumat teräksen pinnassa.

Tähän viittaavat myös tulokset, joissa ruostumattoman teräksen korroosion aiheuttamat painohäviöt on saatu pienenemään kymmenenteen osaan, kun terästä on hehkutettu kaksi tuntia 1100 °C:ssa ja siitä edelleen kymmenenteen osaan, kun hehkutusta on jatkettu 50 tuntia. Tämä johtuu rakenteen homogenisoitumisesta hehkutuksen yhteydessä, vaikka karbiideista sinänsä kuoppakorroosio ei johdukaan, sillä kuoppakorroosiota esiintyy vielä hyvinkin niukka hiilillä teräksillä.

Oksidikuoreessa olevat aukot edistävät korroosion alkuunpääsyä ruostumattomissa teräksissä samalla tavalla kuin vioittumat teräksen passivoituneessa pinnassakin.

Teräksen pinnan tulisikin olla kauttaaltaan ehjän passivoitumiskalvon tai oksidikuoren peittämä. Nämä pinnat kuitenkin säilyvät vain hapettavissa olosuhteissa ja hetkittäinenkin pelkistävä ympäristö vaurioittaa kalvoja, antaen kuppakorroosiolle otollisen alkutilanteen. /3/

2.8 Jännityskorroosio

Staattisen jännityksen ja korroosion yhteinen vaikutus metallin käyttäytymiseen ilmenee eräissä tapauksissa haurastumisena tai suorastaan murtumisena. Ilmiöstä käytetään nimitystä jännityskorroosiomurtuminen.

Murtuminen voi tapahtua metallin laadun ja ympäristön mukaan joko raerajoja pitkin tai rakeiden lävitse, harvemmin kuitenkin näiden yhdistelmänä.

Merkitsevänä jännityksenä on vetojännitys kappaleen pinnassa ja vaikka ulkoiset jännitykset voivat aiheuttaa jännityskorroosiomurtumia, niin vaarallisimmiksi ovat osoittautuneet metallin sisäiset jännitykset.

Metallin pinnassa voi esiintyä jatkuvia tai melkein jatkuvia polkuja, jotka tulevat tietyissä elektrolyyteissä metallin muuhun pintaan verrattuna anodisiksi ja siten paikalliselle syöpymiselle alttiiksi.

Tällaisia anodisia polkuja syntyy ennen kaikkea kohtiin, joissa raerajat sattuvat metallin pintaan, kun raerajoilla on tapahtunut suotautumista tai kun niiden ympäristöön on muodostunut diffuusiopihoja erkautumisen yhteydessä. Tällöin keskittyy korroosio otollisissa elektrolyyteissä nimenomaan raerajoille. Repeämään se johtaa kuitenkin vasta edellytyksellä, että metallin pintaosat ovat vetojännityksen alaisia, jolloin jännityshuippu sijaitsee syöpymän pohjalla.

Jännityksen avulla kehittyvät korroosion raerajoille aiheuttamat syvennykset repeämiksi, jotka tunkeutuvat metallin sisään raerajoja pitkin. Tämä tapahtuu niin nopeasti, ettei repeämän kärkeen pääse muodostumaan anodisen polarisaationkaan vaikutuksesta suojakalvoa, vaan korroosio vaikuttaa aina puhtaaseen metalliin.

Murtumisen tapahtuessa rakeiden lävitse ovat aktiiviset liukutasot, mikäli niillä on tapahtunut erkautumista, anodisina polkuina.

Austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä voidaan raerajoja pitkin tapahtuva jännityskorroosiomurtuminen ehkäistä samalla keinolla kuin raerajakorroosiokin, sammuttamalla teräs veteen noin 1050 °C:sta. Näinkin käsiteltyinä ne voivat kuitenkin murtua rakeiden lävitse etenevällä mekanismilla nimenomaan happamia klorideja sisältävissä liuoksissa, sillä nopea jäähdytys synnyttää niihin termisiä jännityksiä.

Vaihteleva jännitys kiihdyttää korroosiota kuten staattinen jännityskin. Ensimmäisessä vaiheessa jännitys murtaa metallin pintaa peittävän oksidi- tai passivaatiokalvon ja sen jälkeen jännityshuiput keskittyvät syöpymäkuoppiin repien kuopan pohjaan repeämään. Korroosioväsyminen on vaihteleva amplitudisen jännityksen ja galvaanisen korroosion summa, jossa korroosio aiheuttaa pistemäisenä suurten jännityshuippujen syntymisen ja jännitys nopeuttaa repeämän etenemistä. /3/.

3. TULISTINTERÄKSET

3.1 Materiaalivalinta

Tulistinmateriaalin valinnassa joudutaan soodakattilan tulistinolosuhteissa kiinnittämään huomio:

1. hapettavien savukaasujen sietokykyyn
2. redusoivien savukaasujen sietokykyyn
3. materiaalin kykyyn sietää korkeita lämpötiloja
 - höyrypuolella 480...510 °C
 - savukaasupuolella 550...575 °C
4. kattilan ylös- ja alasajojen yhteydessä syntyvien lämpötilagradienttien sietokykyyn
5. höyrypuolella kloridin (Cl^-) sietokykyyn, joka on perusteena compound-putkien valmistukelle
6. teräksen lujuuteen kyseessäolevissa lämpötiloissa

Teräksen ominaisuuksiin vaikutetaan eri seosaineilla.

3.2 Teräksen lisäaineet

Tärkeimmät teräksen lisäaineet ovat: kromi (Cr), nikkeli (Ni), molybdeeni (Mo), mangaani (Mn), pii (Si) sekä vähäisemmässä määrin niobi (Nb), tantaali (Ta), titaani (Ti), rikki (S) ja fosfori (P).

Tosin rikin ja fosforin merkitys on lähinnä metallin koneistettavuuden paranemisessa, joten putkipakettien, kuten tulistimien rakenteissa niillä ei ole merkitystä. /6/

Yleisesti tulistinterästen korroosionkestoon vaikutetaan kolmella seosmetallilla eli kromilla, nikkelillä ja molybdeenillä. Seosaineiden keskinäisen vuorovaikutuksen mekanismi on, varsinkin syöpymisen tapauksessa aktiivitilassa, suurelta osin tuntematon. Kromin vaikutukset rajoittuvat lähinnä teräksen kuumalujuuden kasvuun, ellei Cr-pitoisuus ylitä 9 %.

Nikkelilisäys pienentää syöpymisnopeutta aktiivialueella, mutta lisää syöpymisnopeutta Fe-Cr-seoksen passiivialueella. Sulafaasitapauksessa ei Ni-lisäyksen vaikutuksista ole tietoa.

Molybdeeniseostus vähentää syöpymistä aktiivialueella ja tehostaa kromin passivoivaa vaikutusta. Molybdeeniseostus tehostaa aktiivitalassa nikkelin syöpymistä estävää vaikutusta.

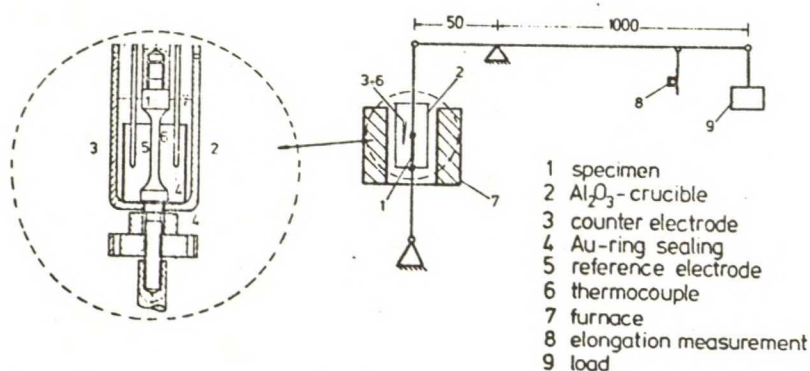
Hapettavissa olosuhteissa teräksen yleinen korroosionkestävyys paranee kromi- ja nikkeli- pitoisuuksien kasvaessa. Molybdeenin hyödylliset vaikutukset ilmenevät pelkistävissä olosuhteissa.

Tulistinalueella, jossa savukaasun ominaisuudet vaihtelevat selvästi hapettavista voimakkaasti pelkistäviin, on vaikea valita sekä hapettavan että pelkistävän käsittelyn kestävä terästyyppi.

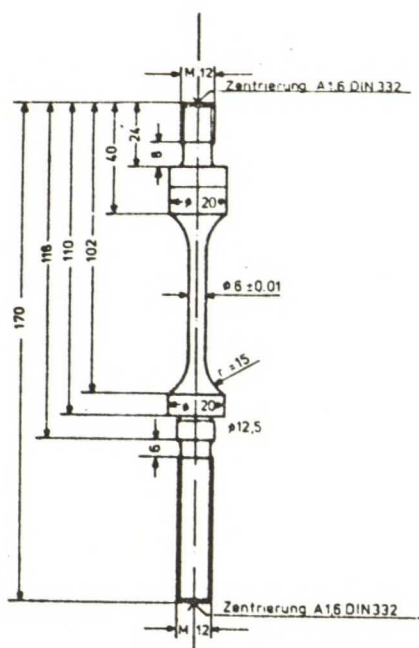
Tulistinalueella ei teräs myöskään voi passivoitua pysyvästi, sillä pelkistävä ympäristö hävittää passiivikerroksen teräksen pinnalta. /7/

Saksalaisissa tutkimuksissa /8/ nikkeli- pohjaisten metalliseosten korroosio- ja jännityskorroosiokestävyydestä sulfaattisulassa saadaan viitteitä kromin vaikutuksesta seoksen korroosionkestoon.

Koejärjestely ilmenee kuvasta 8.



Kuva 8: Jännityskorroosio-koekokeiden laitteisto (Na_2 , Ca, Mg) SO_4 -sulan olosuhteissa /8 s. 183/



Kuva 9: Koesauva /8 s. 183/

Kokeessa 800 °C (Na_2 , Ca, Mg) SO_4 -sulaan upotettu koesauva altistettiin ulkoiselle vetojännitykselle ja samalla tutkittiin eri elektrodipotentiaalitasojen vaikutusta syöpymisnopeuteen ja materiaalin heikkenemiseen.

Ulkoisella jännitelähteellä simuloitiin metallisessa rakenteessa syntyvää galvaanista virtaa.

Tutkittavana olleet metalliseokset olivat:

	p-%					
	Ni	Cr	Co	Ti	Al	Nb/Ta
Nimonic 105	54	15	20	1	5	-
IN 597	48	24	19	3	1	1

Molempien materiaalien havaittiin kestävän kuten ilmassa elektrodipotentiaalin ollessa $E < -100$ mV. Elektrodipotentiaalilla $E > -100$ mV Nimonic 105 kärsii voimakkaasta korroosiosta, kun IN 597 sulfidoituu sisäisesti. Vasta elektrodipotentiaalilla $E > +200$ mV IN 597 korrodoituu voimakkaasti.

IN 597:n sisäinen sulfidoituminen vaikuttaa murtumiseen niin, että raerajoja pitkin tapahtuva murtuminen muuttuu rakeiden lävitse tapahtuvaksi murtumiseksi.

Nimonic 105:n korroosio elektrodipotentiaaleilla $E > -100$ mV johtuu alemmilla elektrodipotentiaaleilla muodostuneen MgO- ja NiO-kylläisen suojaavan kalvon rikkoutumisesta ja voimakkaan paikallisen korroosion, kuoppakorroosion, synnystä.

Runsaammin kromia sisältävä IN 597 reagoi elektrodipotentiaaleilla $-100 \text{ mV} < E < +200 \text{ mV}$ siten, että suojaavasta oksidikalvosta liukenee sulaan NiO ja MgO-pitoisuuskin laskee. Nämä korvautuvat Cr-, Al- ja Ti-oksidoilla muodostaen rikkiä läpäisevän kalvon, jolloin metallin pintakerrokset tämän seurauksena sulfidoituvat. Ulkonaisia korroosio-merkkejä ei kuitenkaan ole havaittavissa.

Vasta elektrodipotentiaaleille $E > +200$ mV IN 597 kärsii voimakkaasta ulkoisesta korroosiosta yhdistettynä sisäiseen sulfidoitumiseen.

Metallin sisäinen sulfidoituminen vaikuttaa jännityskestävyyteen ja -venymään alentavasti lähinnä siksi, että metallin ominaisuudet sulfidoitumisen seurauksena heikkenevät ja jännityksen kantava poikkipinta pienenee. Sisäisen sulfidoitumisen vaikutukseksi on nimettävä myöskin metallin raerajoja pitkin tapahtuvan murtumisen muuttuminen rakeen lävistäväksi murtumiseksi.

Kromipitoisuuden kasvu metalliseoksilla johtaa korroosiomekanismin muuttumiseen, mutta myös parempaan korroosionkestoon rikin suhteen, kuten edellä olevista elektrodipotentiaalitasoista on nähtävissä. /8/

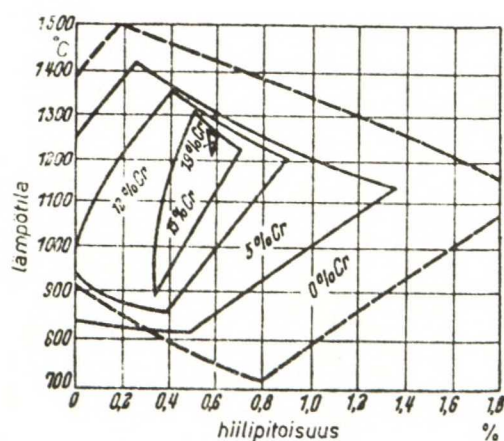
3.3 Teräksen lisäaineiden vaikutukset

3.3.1 Kromi (Cr)

Kromi liukenee ferriittiin helpommin kuin austeniittiin ja laajentaa lämpötila-aluetta, jolla ferriitti on stabiili. Austeniitin martensiittireaktion lämpötila-alueen ylärajaa eli M_s -lämpötilaa kromi alentaa 20°C jokaista 1 %:n ainelisäystä kohden, mikäli kromi on liuennut austeniittiin, eikä kuten tavallista, muodosta hiilen kanssa karbideja.

Karbideihin sitoutunut hiili ja kromi menettävät kykynsä M_s :n alentajina, joten M_s -lämpötila jää kromiteräksissä yleensä huoneenlämpötilan yläpuolelle eikä teräksen rakenne jäädytettäessä jää kokonaan pysyväksi austeniitiksi.

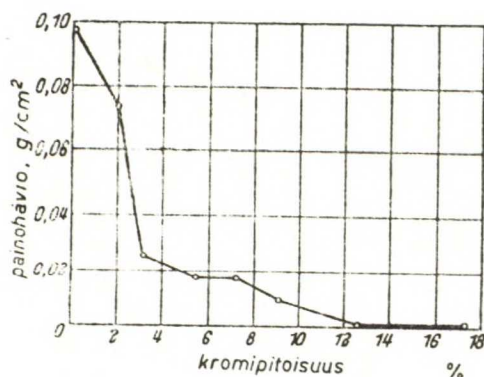
Jäännösausteniitin määrän jäädessä vähäiseksi ovat karkaistut kromiteräokset sen vuoksi vastaavia nikkelillä ja mangaanilla seostettuja teräksiä kovempia.



Kuva 10: Tasapainopiirroksen Fe-Cr-C austeniittialueen rajat eri Cr-pitoisuuksilla /3 s. 350/

Teräksien ilmassa jäähtyessään omaksuman summittaisen rakenteen mukaan niitä sanotaan

- perliitiksi, kun Cr-pitoisuus $< 2 \%$
- bainiitiksi, kun Cr-pitoisuus on $2...5 \%$
- ilmassa karkeneviksi, kun Cr-pitoisuus on $5...18 \%$ ja C-pitoisuus $\geq 0,5 \%$
- ferriittiseksi, kun Cr-pitoisuus $> 15 \%$ ja C-pitoisuus $< 0,5 \%$



Kuva 11: Kromin vaikutus teräksen korroosioon ulkoilmassa teollisuusseudulla. /3 s. 354/

Kromiterästen korroosionkesto paranee kromipitoisuuden kasvaessa. Jo $3...4 \%$ kromia sisältävän teräksen korroosionkesto ilmassa on selvästi parempi kuin hiiliteräksen.

Raskaasti syövyttäviä olosuhteita ja korkeita lämpötiloja varten on teräksen kromipitoisuutta edelleen kohotettava jopa 30% :n pitoisuuteen saakka. Lisäksi voidaan teräksen korroosionkestoa parantaa pienillä määrillä nikkeliä, molybdeeniä, piitä, alumiinia ym. olosuhteiden mukaan.

Kromia sisältävien terästen kyky kestää eri väliaineiden syövyttävää vaikutusta perustuu passivoitumisilmiöön. Passivoituvan metallin pintaan muodostuu nimenomaan hapettavissa olosuhteissa kalvo, joka ehkäisee metallin syöpymistä. Tehokkaan suojakalvon muodostuminen edellyttää korkeata kromipitoisuutta teräksen pinnalla kauttaaltaan. Niinpä karbidiin keräytynyt kromi on tehotonta sitä ympäröivän matriisin suojaamisen kannalta.

Metallin rakenteeseen tavalla tai toisella muodostuneet niukasti kromia sisältävät alueet ovat suorastaan vaarallisia, sillä ne luovat edellytykset paikalliselementtien muodostumiseen ja samalla korroosion tehostumiseen, kun teräs joutuu kosketukseen elektrolyytin kanssa.

Parhaiten kestää korroosiota täysin homogeeninen rakenne, jossa on vain yhden laatuksia kiteitä ja johon kromi on tasaisesti jakautunut.

Tällaiseen rakenteeseen on seostuksella ja lämpökäsittelyllä mahdollisuuksien mukaan pyrittävä, vaikka eri seosaineiden vaikutukset saattaisivatkin olla ristiriitaisia.

Pelkistävässä olosuhteissa ja erityisesti klooria tai klorideja sisältävissä liuoksissa kestävät kromiteräkset heikosti. Terästen korroosionkestoa pelkistävässä olosuhteissa voidaan kuitenkin parantaa seostamalla niihin molybdeeniä. /3/

3.3.2 Nikkeli (Ni)

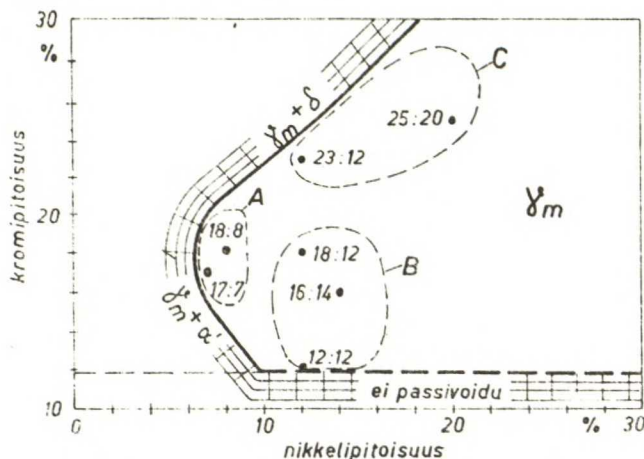
Nikkeli kuuluu hiilen, magnaanin, kuparin, koboltin, typen ja sinkin kanssa teräksen seosaineisiin, jotka liukenevat austeniittiin helpommin kuin ferriittiin ja laajentavat austeniitin stabiliteettialuetta mahdollisesti huoneenlämpötilaan saakka ulottuvaksi.

Austeniitin muuttuminen ferriitiksi lämpötilan laskiessa, eli raudan allotrooppinen muutos, estyy sillä yllä mainitut teräksen seosaineet alentavat muutoslämpötilaa, jossa austeniittinen kiderakenne muuttuu ferriittiseksi kiderakenteeksi. Muutoslämpötilan laskiessa diffuusio hidastuu ja jopa pysähtyy kokonaan. Niinpä austeniitti saadaan jäämään pysyväksi huoneenlämpötilassa pienemmillä nikkelipitoisuuksilla kuin tasapaino edellyttäisi.

Nikkeli muodostaa saman kidemuodon omaavan austeniitin kanssa aukottoman liuossarjan, joten ferriitti \rightleftharpoons austeniitti faasimuutokset hidastuvat ja rakenne tulee hitaallakin jäähtymisellä ferriitiksi vain 6 % pienemmillä nikkelpitoisuuksilla.

6 % suuremmilla nikkelpitoisuuksilla jää austeniitin muuttuminen ferriitiksi kesken ja austeniitin rinnalle jää jäännösausteniittia tai muodostuu martensiittia.

Esimerkiksi kromipitoisuuden kasvu 18 %:sta 24 %:in vaatii nikkelpitoisuuden lisäämisen 4 %:sta 12 %:in, jotta edelleenkin pysyttäisiin austeniitin stabiliteettialueella. Näin käyttötarkoitus huomioonottaen teräksen kromipitoisuus on syytä minimoida, jotta nikkelpitoisuutta ei turhaan tarvitse lisätä.

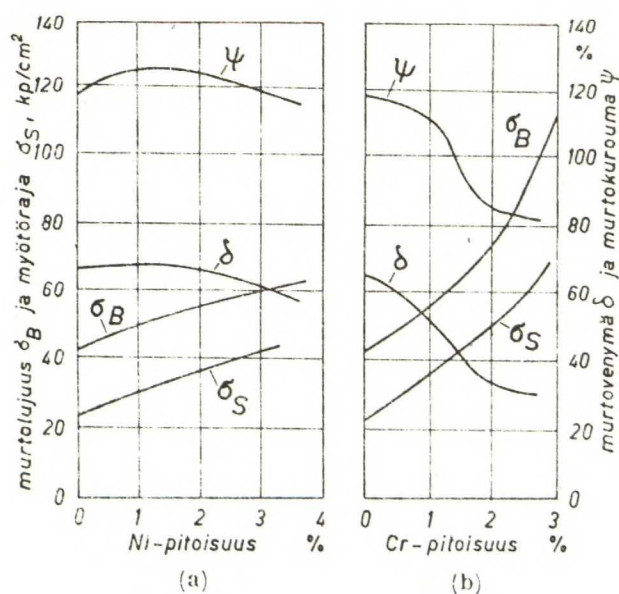


Kuva 12: Tärkeimmät austeniittiset teräkset Cr/Ni-suhteina;

γ_m = metastabiili austeniitti, δ = δ -ferriitti,

α' = martensiitti /3 s. 369/

Nikkelin tehtävä niukkaseosteisissa teräksissä on siirtää teräksen transitiolämpötilaa alaspäin ja siten heikentää teräksen taipumusta lohkomurtumaan. Toisaalta nikkeliseostuksen vaikutus teräksen murto-
lujuuteen ja myötörajaan on kromin vastaavaa vaikutusta heikompi.



Kuva 13: Nikkelin (a) ja kromin (b) vaikutukset 0,2 % hiiltä sisältävän kuumavalssatun teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin.

/3 s. 329/

Kokeelliset tulokset osoittavat, että ilmakehän hapettava vaikutus korkeissa lämpötiloissa tehostuu, kun sen happi-, vesihöyry- ja erityisesti rikkipitoisuus kasvaa.

Rikkipitoinen ympäristö vaikuttaa haitallisesti nimenomaan nikkeliä sisältäviin teräksiin, koska rikki reagoi helposti nikkelin kanssa muodostaen sulfidia NiS . Nikkelisulfidi muodostaa nikkelin kanssa 645°C sulavan eutektikumin. Metallin sulaessa tämän lämpötilan yläpuolella sulate tunkeutuu raerajoille tehden teräksen kuumahauraaksi.

Runsas kromiseostus, joka muodostaa teräksen pinnalle muodostuvaan oksidikuoreen vaikeasti rikkiä läpäisevän kerroksen, heikentää kuitenkin nikkelisulfidin muodostumista. /3/

3.3.3 Molybdeeni (Mo)

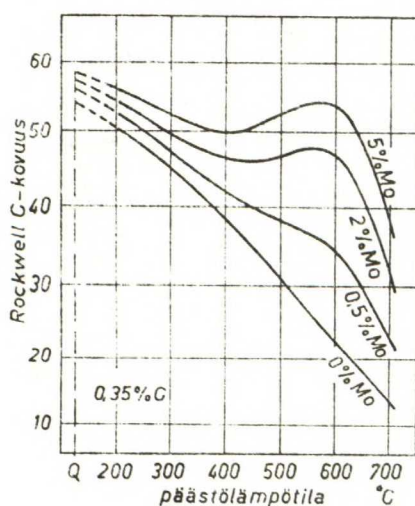
Molybdeeni, kuten kromikin, laajentaa ferriitin stabiliteettialuetta. Molybdeenin ja mm. kromin, volframin ja vanadiinin karbidit hidastavat teräksen austenisoitumista siten, että teollisessa tuotannossa tuskin koskaan saadaan täysin homogeenista austeniittia. Teollisuuslaadut sisältävät aina joitakin kymmenysosapainoprosentteja näiden seosaineiden karbideja.

Epähomogeenisesta austeniittirakenteesta aiheutuu kiihtynyt perliitti-reaktio lämpötilan laskiessa ja näin jäännösausteniitin nimellistä pienempi määrä.

Niukkaseosteisten terästen taipumus päästöhaurauteen nuorrutusta seuraavan päästöhehkutuksen jälkeen rajoittaa hehkutuksen lämpötilaan 600°C tai yli, jolloin iskusitkeys muodostuu hyväksi, mutta lujuusominaisuudet heikkenevät.

Tehokkaimmin teräksen seosaineista parantaa päästönkestävyyttä molybdeeni. Päästöhehkutuksessa voidaan lämpötila pitää korkeana $600\ldots 650^{\circ}\text{C}$, teräksen lujuusominaisuuksien jäädessä hyväksi.

Suurilla molybdeeniseostuksilla, kuvassa 14 2 % ja 5 %, muodostuu kovuuskäyrään jopa selvä maksimi noin 600°C kohdalle.



Kuva 14: Molybdeeniseostuksen vaikutus 0,35 % hiiltä sisältävän karbistun teräksen päästökäyriin. /3 s. 337/

Kuten austeniittisten terästen käytön yhteydessä mainitaan, parantaa molybdeenin kromi-nikkeliterästen korroosionkestävyyttä olennaisesti pelkistävässä ja lievästi hapettavissa olosuhteissa, kuten rikkihapon tai -hapokkeen ollessa elektrolyytinä. Näihin olosuhteisiin parhaiten sopivat teräkset ovat tyyppiä AISI 316.

Hapettavissa väliaineissa saattaa molybdeeniseostus vaikuttaa haitallisesti ruostumattomien terästen korroosionkestävyyteen.

Niukkahiilisten terästen virumiskestävyyttä lämpötilavälillä 400... 550 °C voidaan oleellisesti parantaa seostamalla pieniä määriä molybdeeniä teräkseen. Jo 0,5...1 % seostus vaikuttaa voimakkaasti teräksen virumiskestävyyteen.

Molybdeenin edullinen vaikutus niukkahiilisen teräksen virumiskestävyyteen johtuu ainakin osaksi erkautumiskarkenemisestä, jota tapahtuu molybdeenin karbidien erkautuessa joko käytön tai erikoisen erkauttamishehkutuksen yhteydessä ferriitistä. Myös molybdeenin atomien suotautuminen raerajoille parantaa virumiskestävyyttä, koska raerajoilla molybdeenin atomit vaikeuttavat raerajaliukumisen yhteydessä tapahtuvia prosesseja. Päästöhaurautta eliminoidessaan molybdeeni estää raerajamurtumista.

Kun molybdeeni ei kohota teräksen hilseilylämpötilaa, seostetaan höyrytekniikassa tavallisiin teräksiin kromia muutamia prosentteja korroosionkestävyyden parantamiseksi ja molybdeeniä hiukan lujouden vuoksi. Esimerkkeinä näistä teräksistä voidaan mainita laadut 10 Cr-Mo 910 ja 13 Cr-Mo 44.

3.4 Martensiittiset ruostumattomat teräkset

Martensiittisissä ruostumattomissa teräksissä päästään homogeeniseen rakenteeseen karkaisulla, jolloin rakenne muodostuu martensiitiksi, edellyttäen, että sammutus suoritetaan puhtaasti austeniittiselta alueelta. Tällöin teräs saavuttaa myös melkoisen kovuuden. Ruostumattomista teräksistä vain martensiittisiä voidaan karkaista ja nuorruttaa.

Martensiittiselle ruostumattomalle teräkselle asetettavat vaatimukset määräävät:

1. Kromia niin paljon, että korroosionkestävyys tulee hyväksi, vähintään 12 %. Liika kromi tekee toisaalta mahdottomaksi saavuttaa puhtaasti martensiittista rakennetta, vaan teräkseen jää jäännösaus-tenittia.
2. Hiiltä niin paljon, että teräs saavuttaa karkaistaessa suuren kovuuden. Hiilipitoisuuden kasvaessa liikaa muodostuu rakenteeseen karbideja, jotka sitovat runsaasti kromia ja heikentävät korroosion-kestävyyttä.

Martensiittisten ruostumattomien terästen käyttökohteita ovat iskusitkeyttä ja väsymislujuutta vaativat rakenteet. Näihin pyrittäessä on siirrytty selvästi alieutektoidista rakennetta vastaaviin kokoomuksiin: $C < 0,15 \%$ ja $Cr\ 11,5...13 \%$. Kun hiiltä on vähennetty, on kromiakin vähennettävä, jotta rakenteeseen ei synny ferriittia.

Niukkahiilinen martensiittinen teräs menettää korroosionkestävyytensä, jos sitä karkaisun jälkeen hehkutetaan lämpötila-alueella $400...550\ ^\circ C$. Tästä syystä teräksen käyttöolosuhteet on valittava välttämällä kyseistä kriittistä lämpötilaväliä, jos teräs käytössä joutuu välillä jäähtymään kastepisteen alapuolelle.

Martensiittiset ruostumattomat teräkset ovat ainoita karkaistavia ruostumattomia teräksiä, joten on luonnollista, että karkaistavuutta vaativissa käyttökohteissa valinta kohdistuu niihin.

Ne ovat myös ruostumattomista teräksistä halvimpia johtuen niiden muita pienemmistä seosainemääristä.

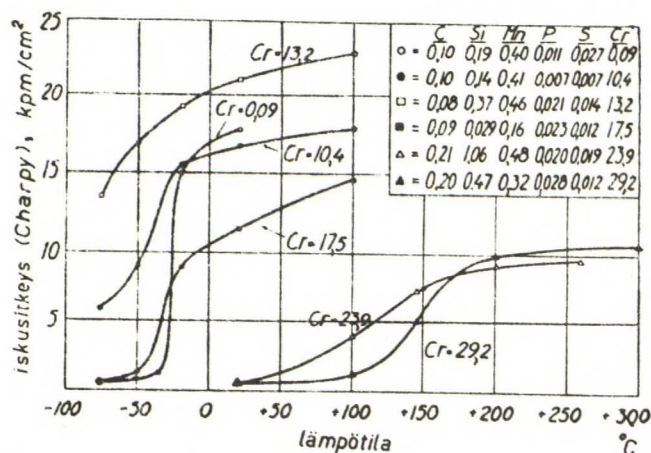
Rajoituksena martensiittisten ruostumattomien terästen käytölle on niiden huono hitsauksen kestävyys, ne haurastuvat ilmassa karkenevina hitsauksen yhteydessä, eivätkä näin ollen sovellu varsinkaan suurten hitsattujen rakenteiden materiaaleiksi.

Myöskään korroosionkestoltaan ne eivät ole austeniittisten materiaalien veroisia. /3/

3.5 Ferriittisten ruostumattomien terästen heikkoudet

3.5.1 Lohkohauraus

Teräksen taipumus lohkomurtumaan tehostuu suurilla kromipitoisuuksilla iskusitkeyden arvojen pienentyessä, kun kromipitoisuus ylittää 13 %. Lohkomurtuman transitiolämpötila kohoaa yli 20 % kromia sisältävillä teräksillä huoneenlämpötilan yläpuolelle, joten sellaiset teräkset eivät kestä etenkin lovetuina iskuja huoneenlämpötilassa.



Kuva 15: Eräiden kromiterästen iskusitkeyden riippuvuus lämpötilasta
/3 s. 361/

Ferriittiset kromiteräkset ovat kuitenkin iskunkestäviä 150 °C yläpuolella, joten niitä käytettäessä on vain varottava metallia sen ollessa kylmänä. Esimerkiksi kattilaputkiston korjaustyöt on syytä tehdä varoen. /3/

3.5.2 Sigmahauraus

Kromipitoisuuden kasvaessa lisääntyy mahdollisuus siihen, että teräksen rakenteeseen muodostuu ferriitin rinnalle haurasta sigmafaasia. Sigmafaasia erkautuu ferriitistä, kun terästä hehkutetaan pitkään 700 °C:n ympäristössä. Sigmafaasin erkautumista kiihdyttävät hehkutusta edeltävä kylmämuokkaus ja seosaineet molybdeeni, pii, alumiini, mangaani, nikkeli jne. Näiden seosaineiden seurauksena voi teräksen rakenteeseen muodostua sigmafaasia jo alle 20 %:n kromipitoisuudella ja suhteellisen lyhyellä hehkutusajalla.

Sigmafaasi ja sen aiheuttama hauraus häviävät rauta-kromi-seoksista, kun nämä hehkutetaan lämpötilan 820 °C yläpuolella.

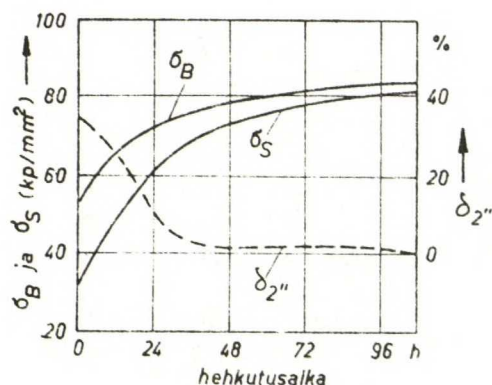
Eri seosaineiden käytön yhteydessä hehkutuslämpötilaa on kuitenkin nostettava, nikkelipitoiset kromiteräokset on hehkutettava sigmafaasin eliminoimiseksi 925 °C:n yläpuolella.

Kun sigmafaasi voi tehdä teräksen lasimaisen hauraaksi, on sen esiintymisen mahdollisuus aina otettava huomioon kromipitoisuuden ollessa korkea. Lämpötilavälillä 650...850 °C käytettäväksi tarkoitetuiksi teräksiksi ei täten pidä valita sigmafaasin muodostumiseen altista terästä. /3/

3.5.3 475 °C-hauraus

Ferriittisillä teräksillä kromipitoisuuksilla 12...70 % sekä austeniittis-ferriittisillä teräksillä, kun niiden rakenteessa on ferriittiä, esiintyy kovuusmaksimi 500 °C:n vaiheilla.

Lämpötila-alueella 400...550 °C suoritettu hehkutus aiheuttaa erkautumiskarkenemisen, jonka seurauksena teräksen kovuus kasvaa ja samalla murtovenymä lähenee nollaa alle 100 tunnin hehkutuksella.



Kuva 16: 475 °C:ssa suoritettun hehkutuksen vaikutus 27 % kromia sisältävän Fe-Cr-seoksen mekaanisiin ominaisuuksiin. /3 s. 363/

Puhtaasti austeniittisilla teräksillä ei 475 °C-haurautta esiinny, eikä ferriittisillä kromiteräksilläkään ongelmaa esiinny, mikäli hehkutus ulotetaan lämpötilaan 600 °C. On kuitenkin syytä varoa sigmahaurautta aiheuttavaa lämpötila-aluetta 650...800 °C tai tyydyttävä alle 13 % kromia sisältäviin teräksiin. /3/

3.5.4 Rakeenkasvuhaaraus

Ferriittisiä teräksiä hehkutettaessa korkeissa lämpötiloissa tapahtuu niissä voimakas rakeenkasvu, joka voi johtaa teräksen haurastumiseen.

Ainakin osaksi selitetään tämän haurastumisen johtuvan siitä, että korkeissa lämpötiloissa ferriittiin liuenneet karbidit erkautuvat jäähtymisen aikana hehkutuksessa suuriksi kasvaneiden rakeiden rajoille. Samalla muodostuu karbidien ympäristöön raerajojen läheisyyteen niukasti kromia sisältäviä alueita, jotka heikentävät myös teräksen korroosionkestävyyttä.

Ilmiö heikkenee olennaisesti, kun teräkseen seostetaan titaania, joka muodostaa vaikealiukoisia karbideja. Vielä parempiin tuloksiin päästään, kun teräkseen seostetaan nikkeliä, joka muuttaa rakennetta austeniittiseksi ja estää siten ferriittirakeiden kasvun hyvinkin korkeisiin lämpötiloihin asti.

Rakeenkasvuhauraus esiintyy ferriittisillä teräksillä hehkutuslämpötiloilla 950 °C ylöspäin. /3/

3.6 Austeniittiset ruostumattomat teräkset

3.6.1 Yleistä

Monessa suhteessa ruostumattomia kromiteräksiä parempia ovat kromi-nikkeli-teräkset, joiden rakenne saadaan sopivalla lämpökäsittelyllä pysyvästi austeniittiseksi ja joita sen takia kutsutaan austeniittiseksi ruostumattomiksi teräksiksi.

Vaikka niihin seostetaan eri tavoittein useitakin seosaineita, on niiden perustana Fe-Cr-Ni-yhdisteet, kromipitoisuuden vaihdella 16...26 % ja nikkelipitoisuuden 6...22 %, jolloin kromin ja nikkelin pitoisuuksien summa on vähintään 23 %.

Austeniittisten terästen korroosionkestävyys perustuu kromin aiheuttamaan passivoitumiseen. Nikkelikin parantaa teräksen korroosionkestoa jonkin verran, erikoisesti heikosti hapettavissa olosuhteissa. Nikkelin pääasiallinen tehtävä on mahdollistaa teräksen pysyvästi austeniittinen rakenne.

Teräksen kromipitoisuudella 18 % jää austeniitti huoneenlämpötilassa pysyväksi jo nikkelipitoisuudella 5...6 %. /3/

3.6.2 Työstökarkeneminen

Kun austeniitti on pysyvää, syntyy sen liukutasoilla kylmämuokkauksen yhteydessä martensiittia. Työstökarkeneminen tapahtuu sitä voimakkaampana, mitä niukemmin austeniitti on tasapainotettu, esimerkiksi teräs 17:7 työstökarkenee paljon tehokkaammin kuin teräs 18:8.

Työstökarkenemisestä huolimatta soveltuvat austeniittiset kromi-nikkeli-teräkset varsin hyvin muovaavaan työstöön. Esimerkiksi vetosauvako-keessa saadaan poikkeuksellisen suuri tasavenymä, koska teräs lujittuu kuroutumaan pyrkiviltä kohdilta työstökarkenemisen seurauksena.

Työstökarkeneminen ei ole pysyvää kaikissa olosuhteissa, vaan heikkenee muokkauslämpötilan kohotessa ja esimerkiksi terästen 18:8 ja 17:7 muokkaus tapahtuu suhteellisen helposti lämpötiloissa 200...300 °C.

Työstökarkenemisen välttämiseksi on kehitetty painosorvausteräkset, joissa nikkeli-pitoisuutta on lisätty, kuten laaduissa 18:12 ja 16:14, tai toisaalta hinnan pitämiseksi kurissa kromipitoisuutta on samanaikaisesti vähennetty, esimerkiksi laatu 12:12. Kromipitoisuuden alentaminen tosin heikentää teräksen korroosionkestoa.

Austeniittiset ruostumattomat teräkset on koneistettava erityisesti laahaamista varoen hitaasti ja voimakkaalla syötöllä, jotta työstöterä ei aiheuta teräksen pinnalla martensiittireaktiota.

Koneistettavuuden parantamiseksi, tosin korroosionkeston kustannuksella, voidaan teräkseen seostaa hiukan rikkiä tai seleeniä. /3/

3.6.3 Herkistytminen ja raerajakorroosio

Homogeeninen austeniitti menettää korroosionkestokykynsä täydellisesti, jos siinä pääsee tapahtumaan ns. herkistytminen (sensitization). Herkistytminen johtuu teräksen sisältämästä hiilestä.

Teräksen homogeeninen austenointi tapahtuu lämpötilassa 1000...1100 °C, austeniitin rakeenkasvun estämiseksi tulee hehkutusajan olla 10...30 min. Austenointi-ehkutuksen jälkeen on teräs sammutettava veteen, jotta hiilellä ylikyllästyvistä austeniitista ei ehdi erkautua karbidia austeniittirakeiden rajoille.

Hitaassa jäähtymisessä austeniitin raerajat toimivat heterogeenisinä ytimenmuodostajina ja austeniitin ylimääräinen hiili keräytyy karbidierkautumiin. Kuitenkin kromia, jonka diffuusionopeus on pieni, siirtyy karbidierkautumiin vain niiden lähiympäristöstä ja näin raerajoille muodostuu yhtenäinen niukkakrominen vyöhyke.

Kun teräs käytössä joutuu elektrolyyttiliuokseen, muodostuvat raerajavyöhykkeet anodeiksi ja syöpyvät nopeasti. Syöpyminen etenee raerajavyöhykkeitä pitkin teräksen sisään ja teräs tuhoutuu murenemalla lyhyessä ajassa.

Herkittymisellä tarkoitetaan juuri edellä kuvatun tapaista niukkakromisen vyöhykkeen syntymistä austeniitin raerajoille.

Herkistytminen tapahtuu esimerkiksi lämpötilassa 650 °C jo muutamassa minuutissa, joten austeniitin lyhytaikaistakin kuumentamista lämpötila-alueelle 550...900 °C on ehdottomasti vältettävä. Austeniittisen teräksen käyttö kyseisellä lämpötila-alueella muuttaa teräksen korroosionkesto-ominaisuuksia herkistymisen seurauksena huomattavan paljon heikommiksi kuin ennen herkistymistä. Korroosionkeston puute tulee esille, kun teräs aina välillä pääsee jäähtymään kastepistelämpötilan alapuolelle.

Erityisesti hitsauksessa joudutaan teräksessä paikallisesti käyttämään lämpötiloja, jotka aiheuttavat herkistymisen. Hitsattujen rakenteiden suunnittelussa on austeniittisen ruostumattoman teräksen herkistymistaipumus huomioitava ainevalinnoilla. /3/

3.6.4 Herkistymisen estäminen

3.6.4.1 Hiilen vähentäminen

Koska hiili liukenee austeniittiin heikosti, on hiilipitoisuus alennettava tasolle 0,03 % tai vielä alhaisemmaksi. Tällöin kriittisellä lämpötila-alueella muodostuu lyhyellä hehkutusajalla niin vähän karbidierkautumia, että nämä eivät muodosta yhtenevää niukkakromista aluetta austeniitin raerajoille. Syöpyminen ei tällöin pääse etenemään raerajoja pitkin.

Hiilipitoisuuden alentaminen pätee lyhyiden, esimerkiksi hitsauksessa esiintyvien hehkutusaikojen suhteen herkistymisen estäjänä.

Teknisesti hiilipitoisuuden riittävä alentaminen tuottaa vaikeuksia teräksen valmistajille ja alhaiset hiilipitoisuudet nostavat teräksen hintaa. /3/

3.6.4.2 Teräksen kylmämuokkaus

Kun teräs on kylmämuokattu 15...50 % ennen kriittisellä lämpötila-alueella tapahtuvaa hehkutusta, syntyy karbidierkautumia sekä austeniitin raerajoille että liukutasoille. Tällöin karbidierkautumien verkko voi jäädä niin harvaksi, että syöpyminen ei pääse etenemään metallin sisään, vaikka hiilipitoisuus olisi suhteellisen korkeakin. /3/

3.6.4.3 Teräksen stabilointi

Tehokkain ja eniten käytetty keino herkistymisen ehkäisemiseksi on seostaa teräkseen pieniä määriä aineita, jotka sitovat teräksessä olevan hiilen omiin karbideihinsa, jolloin kromikarbidien muodostuminen estyy.

Stabilointiin käytetään ennen kaikkea niobia (Nb) ja titaania (Ti), mutta myös tantaalia (Ta), eli aineita, joiden affiniteetti hiileen on suurempi kuin kromin.

Nimenomaan niobin karbidit liukenevat austeniittiin paljon korkeammassa lämpötilassa kuin kromin karbidit ja erkautuvat lämpötilan laskiessa vastaavasti aikaisemmin, osittain jopa jähmettymisen yhteydessä.

Niobilla seostetussa teräksessä jää kromi austeniittiin, joka pysyy lämpökäsittelyn kaikissa vaiheissa homogeenisena kromiin nähden, eikä siinä synny edellytyksiä raerajakorroosioon myöhemmässä käytössä.

Riittävän vaikutuksen aikaansaamiseksi tulee titaanilisäyksen olla viisinkertainen ja niobilisäyksen kymmenkertainen hiilipitoisuuteen nähden, ero johtuu atomipainojen suhteesta $Nb/Ti \approx 2$.

Stabiloitua terästä voidaan hitsata ilman jälkihehkutusta lämpötilaan $1000...1100^{\circ}\text{C}$ ja sammutusta veteen. Sitä voidaan myös hehkuttaa lämpöjännitysten poistamiseksi ilman herkistymistä.

3.6.5 Austeniittisten terästen käyttö

Tavallisin austeniittinen ruostumaton teräs on laatu 18:8 (SIS 2333, AISI 304), joka kestää ruostumatta jopa runsaasti klorideja sisältävässä meri-ilmassa. Samoin se kestää kromiteräksiä paremmin teollisuusseuduilla ilman epäpuhtauksien, erityisesti rikkidioksidin ja veden yhdisteiden, rikkihapon ja -hapokkeen, syövyttävää vaikutusta.

Kuitenkin teräksen käyttölämpötilan ollessa niin korkean, että austeniittisen teräksen herkistyminen uhkaa, on syytä valita niobi- tai titaaniseosteinen teräslaatu (esimerkiksi AISI 347).

Painotettaessa teräksen haponkestävyyttä lievästi hapettavissa olosuhteissa tarjoavat parhaat ominaisuudet molybdeeniseosteiset teräkset. Molybdeeni parantaa niin kromi-nikkeli- kuin kromiterästenkin korroosionkestävyyttä erityisesti rikkihapossa ja -hapokkeessa, jotka pyrkivät nimenomaan korkean paineen ja lämpötilan vallitessa syövyttämään ruostumattomia teräksiä.

Samoin molybdeeni parantaa terästen korroosionkestävyyttä neutraalissa kloridiliuoksessa, kuten merivedessä. /3/

Alkaalisissa olosuhteissa on molybdeenin todettu heikentävän ruostumattomien terästen korroosionkesto- ja lujuusominaisuuksia. /9/

Esimerkkinä molybdeeniseosteisesta ruostumattomasta teräksestä on ns. 18:12:3 Mo-teräs eli AISI 316-luokan teräs.

Taulukko 4: Eräitä austeniittisia ruostumattomia teräksiä. /6/

tyyppi	C	Mn	Si	P-%		Ni	P	S	Muut
				Cr					
AISI 304	0,08	2,0	1,0	18-20		8-10	0,04	0,03	
AISI 304 L	0,03	2,0	1,0	18-20		8-12	0,04	0,03	
AISI 310	0,25	2,0	1,5	24-26		19-22	0,04	0,03	
AISI 316	0,08	2,0	1,0	16-18		10-14	0,04	0,03	2,0-3,0 Mo
AISI 316 L	0,03	2,0	1,0	16-18		10-14	0,04	0,03	2,0-3,0 Mo
AISI 321	0,08	2,0	1,0	17-19		9-12	0,04	0,03	5x% C Ti
AISI 347	0,08	2,0	1,0	17-19		9-13	0,04	0,03	10x% C Nb +Ta

3.6.6 Austeniittisten terästen fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet

Austeniittiset teräokset ovat austeniitin ferriittistä poikkeavan kiderakenteen johdosta antimagneettisia, jos teräs on puhtaasti austeniittista. Ferriitin ja martensiitin muodostuminen rakenteeseen nostaa teräksen permeabiliteettia ja siten muuttaa terästä magneettiseksi.

Austeniittisten terästen pituuden lämpötilakerroin on noin 50 % suurempi kuin muiden terästen. Tämä on otettava huomioon hitsatuissa rakenteissa, joissa austeniittisia teräksiä on liitetty muihin teräksiin, jotta lämpöjännityksistä ei synny haittaa.

Austeniittiset teräokset ovat ruostumattomista teräksistä parhaiten hitsattavia johtuen alhaisesta sulamispisteestä (noin 1400 °C) ja siitä, että lämpötilan laskiessa ei tapahdu allotrooppisia muutoksia eikä karkenemista. Lisäksi austeniittisten terästen lämmönjohtavuus on noin 50 % ja sähkönjohtavuus noin 10 % hiiliteräksen vastaavista ominaisuuksista.

Koska austeniittisilta teräksiltä puuttuu myötöraja, ne eivät sovellu ilman kylmämuokkausta kantaviin rakenteisiin. Kylmämuokkaus lujittaa austeniittisia kromi-nikkeli-teräksiä työstökarkenemisen ansiosta erittäin voimakkaasti, jolloin venymisraja kohoaa jyrkemmin kuin murtolujuus. Myötörajan puuttuminen heijastuu toisaalta austeniittisten terästen iskusitkeyden arvoihin siten, että ne eivät ferriittisten kromiterästen tapaan ole alttiita lohkomurtumaan alhaisissa lämpötiloissa.

Austeniittisten ruostumattomien terästen kestäessä ilman hapettavaa vaikutusta korkeissa lämpötiloissa suuntautuu suuri osa niiden käytöstä tulenkestävyyttä ja virumiskestävyyttä edellyttäviin tarkoituksiin. /3/

4. TULISTIMEN MATERIAALILÄMPÖTILOJEN LASKENTA

4.1 Lämmön siirtyminen johtumalla

Lämpövirta yksittäiselle seinämäkerrokselle /10/

$$\Phi = \frac{2 \pi \lambda l (T'_w - T''_l)}{\ln d_u/d_s} \quad (11)$$

T'_w = seinämän sisäpinnan lämpötila
 T''_l = kerrostuman ulkopinnan lämpötila
 d_s = sisähalkaisija
 d_u = ulkohalkaisija
 λ = kerroksen lämmönjohtavuus
 l = putken pituus

Monikerroksisen seinämän lämpövirta /10/

$$\Phi = \frac{2 \pi l (T'_w - T''_w)}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i} \ln d_{i+1}/d_i} \quad (12)$$

Merkinnät kuten kaava 11

i = kerroksen osoittava indeksi, pienin indeksi osoittaa sisähalkaisijaa ja suurin ulkohalkaisijaa ($1 = \text{sisä} \rightarrow n = \text{ulko}$).

Rajakerros­lämpötilaksi saadaan kaavasta 11

$$T'_e = T'_w - \frac{\Phi}{2 \pi \lambda l} \ln d_u/d_s \quad (13)$$

Merkinnät kuten kaava 11.

4.2 Lämmön siirtyminen säteilemällä

Lämpösäteily on sähkömagneettista säteilyä, joka etenee väliaineessa. Lämpösäteilyn lähde on lämpimän kappaleen sisäinen energia. Lämmön siirtymisen kannalta suurimman kiinnostuksen kohteena ovat aallonpituudet $0,8 \mu\text{m} < \lambda < 40 \mu\text{m}$.

Planckin mukaan mustan kappaleen säteilyn intensiteetti $I_{s\lambda}$ riippuu kappaleen lämpötilasta ja säteilyn aallonpituudesta, kuten kaikkien kappaleiden säteilyn intensiteettikin.

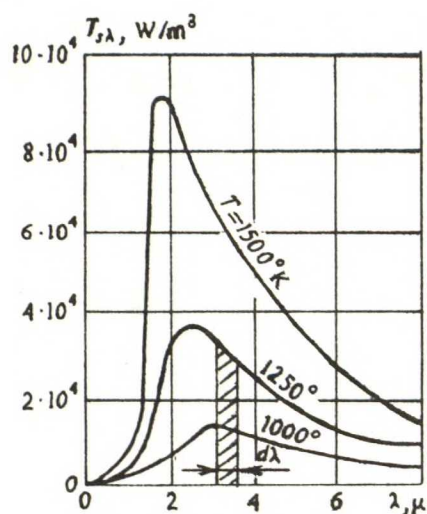
$$I_{s\lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad (14)$$

$$c_1 = 3,74 \times 10^{-6}$$

$$c_2 = 1,44 \times 10^{-2}$$

λ = aallonpituus

T = absoluuttinen lämpötila



Kuva 17: Mustan kappaleen säteilyintensiteetin riippuvuus kappaleen lämpötilasta ja säteilyn aallonpituudesta. /10/

Stefan-Boltzmanin lain mukaan mustan kappaleen lähettämälle säteilyteholle saadaan

$$M_s = \epsilon_0 T^4 \quad (15)$$

$$\epsilon_0 = 5,67 \times 10^{-8}$$

ja muulle kuin absoluuttisen mustalle kappaleelle eli ns. harmaalle kappaleelle /13/

$$M = \epsilon M_s = \epsilon \epsilon_0 T^4 \quad (16)$$

ϵ = spektrinen emissiviteetti

Spektrinen emissiviteetti määrää harmaan kappaleen emissiokertoimen C suhteessa mustan kappaleen emissiokertoimeen $C_s = \epsilon_0$ /13/

$$C = \epsilon C_s \quad (17)$$

Taulukko 5: Muutamien materiaalien emissiviteetit. /10/

	t_1 °C	ϵ
teräs valssattu	50	0,56
teräs hapettunut	200-600	0,80
teräs voimakkaasti hapettunut	500	0,98
asbesti	20	0,96
tiili	500-1000	0,75-0,93

Harmaan ja mustan kappaleen välinen lämpötasapaino tulee lämpövirran lausekkeesta /10/.

$$\Phi = M - \alpha M_s \quad (18)$$

M = harmaan kappaleen säteilyteho

M_s = mustan kappaleen säteilyteho

α = harmaan kappaleen absorbtiosuhde

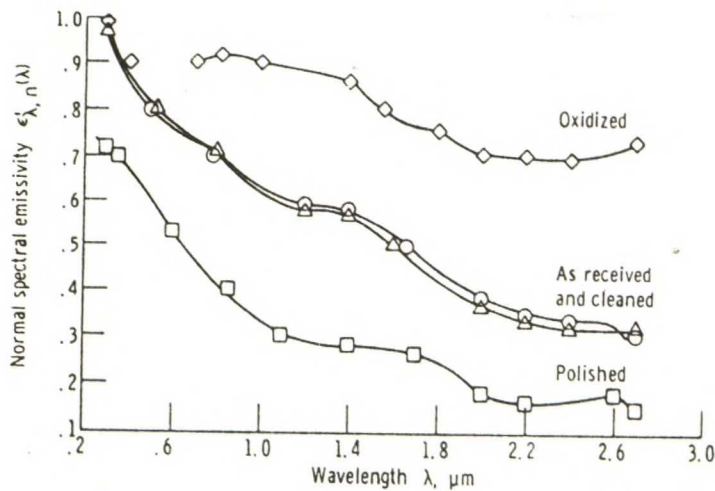
Kun kappaleiden välinen lämpötilaero $T_s - T = 0$, on myös $\Phi = 0$ termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan, eli kappaleen säteilemän ja absorboiman säteilytehon on oltava yhtäsuuria.

Näin saamme Kirchhoffin lain

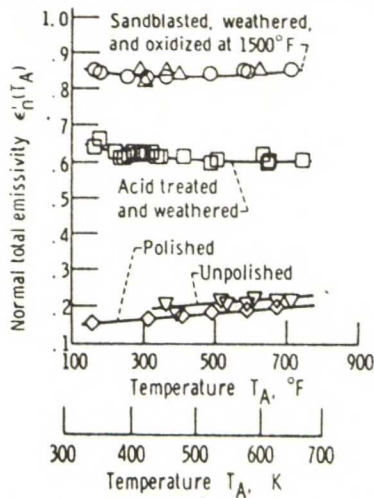
$$M_{sa} \cdot \alpha_a d\lambda = M_a d\lambda \quad (19)$$

$$\text{eli } M_{sa} = \frac{M_a}{\alpha_a} \quad (20)$$

aallonpituuden funktiona



Kuva 18: Hapettumisen vaikutus Inconel X:n emissiviteettiin. /11/



Kuva 19: Pinnan laadun ja hapettumisen vaikutus ruostumattoman teräksen AISI 304 emissiviteettiin. /11/

Lämpösäteily on luonteenomaista kaikille kappaleille. Jokainen kappale, jonka lämpötila eroaa 0 K:stä, säteilee ja/tai absorboi lämpösäteilyä jatkuvasti. Kiinteät aineet ja nesteet omaavat jatkuvan säteilyspektin, kun kaasut säteilevät vain niille ominaisia säteilytaajuuksia.

Jokainen kappale emittoi, absorboi, heijastaa ja päästää säteilyä lävitseen. Absorboituneen, heijastuneen ja kappaleen läpäisseen säteilyn suhteen pätee /12/

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (21)$$

α = absorptiosuhde

ρ = heijastussuhde

τ = läpäisysuhde

Kappaleeseen tai partikkeliin tuleva lämpösäteily, intensiteetiltään I_1 , absorboituu osittain ja lähtee kappaleesta intensiteetillä $I_2 < I_1$. Absorptiosuhde saadaan /10/

$$\alpha_\lambda = \frac{I_{\lambda 1} - I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} \quad (22)$$

Kokeellisesti on todettu, että intensiteettiputous dI_λ riippuu alkuperäisestä intensiteetistä I_λ , absorptiomatkasta dx ja kappaleen ominaisuuksista k /10/

$$dI_\lambda = -kI_\lambda dx \quad (23)$$

muuttujat erottamalla saadaan

$$\frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = -k dx \quad (24)$$

integroimalla

$$\int_{I_{\lambda 1}}^{I_{\lambda 2}} \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = - \int_0^S k dx \quad (25)$$

kun $k = \text{vakio}$

$$\ln \frac{I_{a2}}{I_{a1}} = -ks \quad (26)$$

$$\text{tai} \quad \frac{I_{a2}}{I_{a1}} = e^{-ks} \quad (27)$$

josta seuraa

$$\alpha_a = \frac{I_{a1} - I_{a2}}{I_{a1}} = 1 - e^{-ks} \quad (28)$$

Absorbtiosuhteen riippuvuus absorbtiomatkan pituudesta s ääriarvoilla on

$$s = 0 ; \alpha_a = 0$$

$$s = \infty ; \alpha_a = 1$$

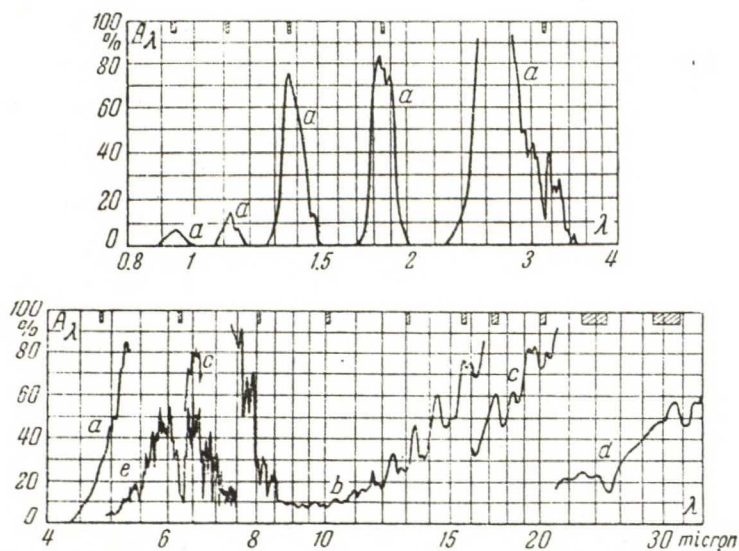
eli vain äärettömän paksu kerros voi absorboida kaiken säteilyn ja toisaalta absorbtioon tarvitaan aina reaalin ainevahvuus. /10/

4.3 Lämpösäteily kaasuista

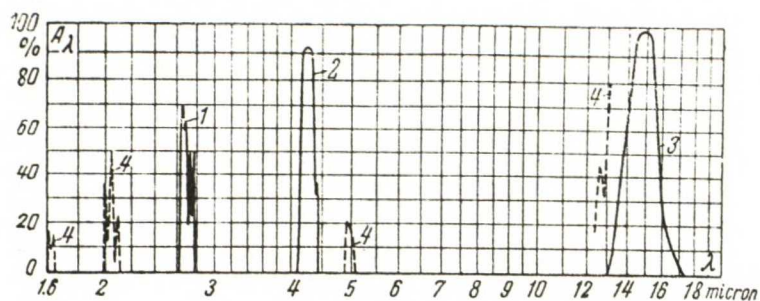
Kaasujen lämpösäteilyssä merkittäviä komponentteja ovat kolmi- ja useampiatomiset kaasut, kuten CO_2 ja H_2O , joilla on korkea säteily- ja absorbtioikyky.

Yksi- ja kaksiatomiset kaasut omaavat vain pienen säteily- ja absorbtioikyvyn ja niitä voidaan pitää lämpösäteilyn suhteen läpinäkyvinä tai toisin sanoen lämpösäteilyä läpäisevinä.

Korkeissa lämpötiloissa polttoaineiden palamisen tuloksena syntyneiden kolmiatomisten kaasujen lämpösäteily on merkittävä osa lämmönsiirtoa. Toisin kuin harmaiden kappaleiden lämpösäteily, kaasujen lämpösäteily ei kata spektrin kaikkia aallonpituuksia, vaan on luonteeltaan selektiivistä, rajoittuen tietyille aallonpituusväleille. /10/



Kuva 20: H_2O :n absorbtiospektri. /13/



Kuva 21: CO_2 :n absorbtiospektri. /13/

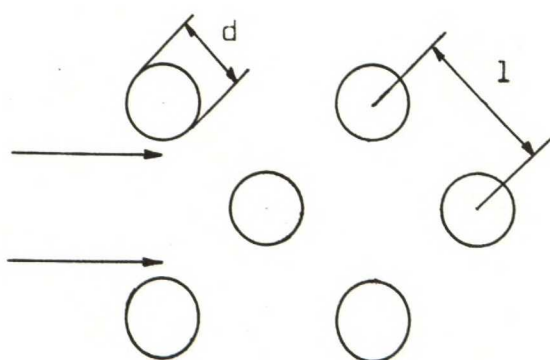
Kaasun absorbtiosuhde on /10/

$$\alpha_\lambda = 1 - \frac{1}{e^{ks}} \quad (29)$$

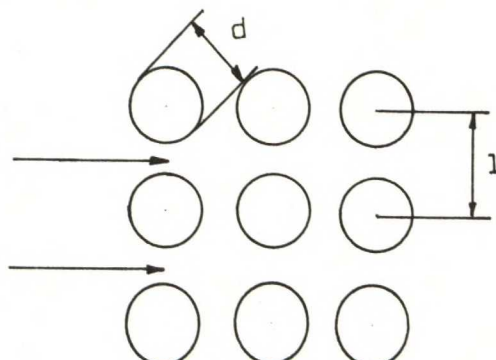
jossa kaasukerroksen paksuus s saadaan taulukosta 6 säteen keskimääräisenä pituutena 1.

Taulukko 6: Eri muotoisten kammioiden keskimääräiset säteen pituudet.
/10/

Kaasutilan muoto		l
synterimäinen	$h = d$	$0,6 \times d$
synterimäinen	$h = \infty$	$0,9 \times d$
pallomainen	$\phi = d$	$0,6 \times d$
tasomainen kaasukerros; paksuus h ja äärettömät mitat		$1,8 \times h$
kuutio	sivu = h	$0,6 \times h$
putkipaketit:		
porrastettu putkijako	$l = d$	$2,8 \times l$
porrastettu putkijako	$l = 2d$	$3,8 \times l$
suora putkijako	$l = d$	$3,5 \times l$



Kuva 22: Porrastettu putkijako



Kuva 23: Suora putkijako

Kaasukomponenttien lämpösäteilyn lämpövirta voidaan yksinkertaistetusti laskea kaavoilla /10/.

$$\Phi_{CO_2} = 4,07 \sqrt[3]{P_{CO_2} \cdot S} \left(\frac{T}{100}\right)^{3,5} \quad (30)$$

$$\Phi_{H_2O} = 40,7 P_{H_2O}^{0,8} S^{0,6} \left(\frac{T}{100}\right)^3 \quad (31)$$

S = kaasukerroksen keskipaksuus

T = kaasun keskilämpötila

Kaavoissa 30 ja 31 käytetyt kaasukomponenttien osapaineet saadaan savukaasun kokonaispaineesta määrasuhteessa r /10/.

$$P_{H_2O} = r_{H_2O} P_{tot} \quad (32)$$

$$P_{CO_2} = r_{CO_2} P_{tot} \quad (33)$$

Lämmönsiirto virtauskanavan seinämien ja kaasun välillä voidaan laskea /10/

$$\Phi_r = \Phi_g - \Phi_w \quad (34)$$

Φ_g = kaasukomponenttien (CO_2 , H_2O) säteilemä lämpö kaasun keskilämpötilassa

Φ_w = kaasukomponenttien absorboima lämpö seinämien keskilämpötilassa

Absorbtiosuhde säteilylämmönsiirrolle $\alpha_{sät} = \epsilon_{sät}$ eli absorbtiosuhde = emissiviteetti /10/

$$\alpha_r = \frac{\Phi_r}{T_g - T_w} \quad (35)$$

T_g = kaasun keskilämpötila

T_w = seinämän keskilämpötila

Laskettaessa kaasujen säteilemän lämpövirran tiheys Stefan-Boltzmannin lain mukaan /10/ ja /14/

$$q_r = \epsilon'_w \cdot C_s \left[\epsilon_g \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - \epsilon'_g \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \right] \quad (36)$$

$\epsilon'_w = \frac{\epsilon_w + 1}{2}$ = kanavan seinämien tehollinen emissiviteetti kaasujen säteilyn huomioonottaen

C_s = mustan kappaleen emissiviteettikerroin

ϵ_g = q_g/q_s = kaasun lämpösäteilyn suhde mustan kappaleen lämpösäteilyyn

$\epsilon'_g = \epsilon'_{CO_2} + \beta \epsilon'_{H_2O}$ = kaasujen absorbtio kanavan seinämien keskilämpötilässä

$$\epsilon_g = f \epsilon_{CO_2} + f \epsilon_{H_2O} - \Delta \epsilon_g \quad (37)$$

ϵ_{CO_2} , ϵ_{H_2O} , f saadaan diagrammeista lähteessä 14

$\Delta \epsilon_g$ = kaasukomponenttien välisen säteilyabsorbtion korjaustermi diagrammeista lähteessä 14

Kun mustan kappaleen emissiviteettikerroin

$C_s = 5,67 \text{ W/m}^2 \text{K}^4$ ja $\beta_o = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4 / 10$,
niin kaava 36 sievenee

$$q_r = \epsilon'_w \beta_o (\epsilon_g T_g^4 - \epsilon'_g T_w^4) \quad (38)$$

Kaavan 37 korjaustermi f voidaan laskea kaasukomponenttien osapaineiden avulla, jolloin diagrammeista saatavat korjaustermit voidaan korvata f_k :lla /14/

$$\epsilon_g = (\epsilon_{H_2O} + \epsilon_{CO_2}) f_k \quad (39)$$

$$f_k = 1 + \frac{0,25 \cdot \sum ps}{0,11 + \sum ps} (1 - Z) \ln (1 - Z) \quad (40)$$

$$Z = \frac{(ps)_{CO_2}}{\sum ps} \quad (41)$$

$$\sum ps = (ps)_{CO_2} + (ps)_{H_2O} \quad (42)$$

p = kaasukomponenttien osapaine

s = kaasukerroksen keskipaksuus

4.4 Yhdistetty kaasun ja pölyn lämpösäteily

Pölysäteilyn emissiviteetti ϵ_{st} voidaan säteilyn kompleksisuudesta huolimatta pukea muotoon /14/

$$\epsilon_{st} = 1 - e^{-a_v ABL} \quad (43)$$

tai

$$\epsilon_{st} = 1 - e^{-k 3d^{-2/3} B L / 2 S_{st}} \quad (44)$$

a_v = absorbtio- tai emissiosuhde pölylle

A = pölyn projektiopinta

B = pölypitoisuus

L = kerrospaksuus

d = partikkelin keskihalkaisija = $3/2 S_{st} A$

S_{st} = pölyn tiheys

k = a_v :stä riippuvainen ainevakio

= $a_v / d^{1/3}$

Kokonaisemissiviteetti /14/

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_g + \epsilon_{\text{st}} - \epsilon_g \epsilon_{\text{st}} \quad (45)$$

Kokonaisarbsorbtio /14/

$$\alpha_{\text{tot}} = \alpha_g + \epsilon_{\text{st}} - \alpha_g \epsilon_{\text{st}} \quad (46)$$

Kaasun ja seinämän väliselle lämpövirran tiheydelle saadaan kaavoja 45 ja 46 käyttämällä /14/

$$q = \frac{\epsilon}{\alpha_{\text{tot}} + \epsilon_w - \alpha_{\text{tot}} \cdot \epsilon_w} C_s \cdot \left[\epsilon_{\text{tot}} \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - \alpha_{\text{tot}} \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \right] \quad (47)$$

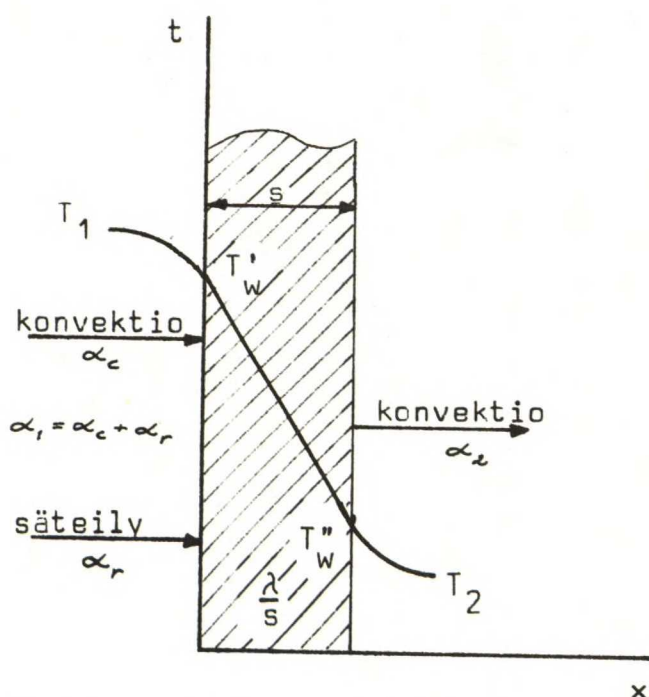
Kattilaolosuhteissa arvoilla $\epsilon_w > 0,8$ voidaan kaava 47 yksinkertaistaa muotoon /14/

$$q = \frac{1 + \epsilon_w}{2} \cdot C_s \left[\epsilon_{\text{tot}} \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - \alpha_{\text{tot}} \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \right] \quad (48)$$

merkinnät kuten kaavoissa 35 ja 36

4.5 Lämmönsiirto kaasuista seinämän lävitse

Kuumalla puolella seinämää lämmönsiirtoa seinämään tapahtuu sekä säteilyn että konvektion avulla. Kylmällä puolella seinämää voidaan säteilyn osuus hyvin pienenä jättää pois ja lämmönsiirto tapahtuu vain konvektiolla. Seinämäkerroksessa lämpö siirtyy kuljettumalla.



Kuva 24: Lämmönsiirto seinämän lävitse. /10/

Lämmönsiirtokerroin k määritellään /10/

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (49)$$

$$\alpha_1 = \alpha_c + \alpha_r \text{ (kts. kuva 24)}$$

λ = seinämäateriaalin lämmönjohtavuus

s = seinämävahvuus

Kaava pätee myös useampikerroksisille seinämille

$$q = k(T_g - T_w) \quad (50)$$

4.6 Materiaalilämpötilojen laskenta tutkituille kolmelle laitokselle eri kuormitustasoilla

Johtuen liian monista tuntemattomista tekijöistä savukaasupuolella, mm. pölyn ominaisuuksista, pölyn määrästä savukaasuissa ja tulistinkerrostuman ominaisuuksista sekä paksuudesta, on materiaalilämpötilat päädytty laskemaan höyrypuolelta käsin.

Seinämän kahden puolen olevien väliaineiden välinen lämmönsiirtovastus R /12/

$$R = \frac{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \sum \frac{s}{\lambda}}{A} \quad (51)$$

α_1 = ulkopuolinen lämmönsiirtymiskerroin

α_2 = sisäpuolinen lämmönsiirtymiskerroin

A = lämmönsiirtopinta

s = väliaineiden kerrospaksuudet

λ = väliaineiden lämmönjohtavuudet

Kuitenkin tässä tarkasteltavana olevassa tapauksessa voidaan α_1 jättää pois, sillä laskettavana on putken ulkopinnan lämpötila.

Reynoldsin luku /14/

$$Re = \frac{Wd_s}{\nu} \quad (52)$$

w = höyryn keskinopeus

d_s = putken sisähalkaisija

ν = höyryn kinemaattinen viskositeetti

Höyryn keskinopeus w saadaan prosessitietojen massavirrasta kg/s ja taulukoiduista /15/ ominaistiheyksistä kg/m^3 paineen ja lämpötilan funktiona putken virtauspoikkipinta-alalle.

Höyryn kinemaattinen viskositeetti ν on otettu taulukkoarvoista. /15/

Prandtl'in luvut Pr ja Pr_w saadaan paineen ja lämpötilan funktiona taulukosta. /15/

Pr on höyryn keskimääräisessä lämpötilassa

Pr_w on seinämän lämpötilassa

Taulukko 7: Reynoldsin luvut

		Oy Metsä- Botnia Ab	Oy Wilh. Schauman Ab	Veitsiluoto Oy
w_{\max}	m/s 1)	21,0	20,0	9,8
$w_{\text{k.a.}}$	"	20,5	19,5	9,6
w_{\min}	"	19,0	14,5	9,5
ν	kg/ms	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$
d_s	m	$34,5 \times 10^{-3}$	$34,5 \times 10^{-3}$	$35,7 \times 10^{-3}$
Re_{\max}	1)	$6,0 \times 10^5$	$4,6 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$
$Re_{\text{k.a.}}$		$5,9 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5$
Re_{\min}		$5,5 \times 10^5$	$3,3 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5$
Pr		1,03	1,00	1,07
Pr_w		0,99	0,97	1,03

1) indeksit max, k.a., min viittaavat kattilan tehomaksimiin, keskiarvotehoon ja minimitehoon kaikissa tämän luvun taulukoissa.

Tulistinputken ja höyryn välisen konvektiivisen lämmönsiirtymiskertoimen määrittämiseen putkivirtauksessa soveltuu Petukovin ja Kirillovin kaava /16/

$$St_{\infty} = \frac{(Pr/Pr_w)^{0,11}}{8,5 + 36\sqrt{\xi} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (53)$$

alueella $Pr = 0,7 \dots 200$

$$\xi = 0,184 \times Re^{-0,2} \quad (54)$$

$$Re = 2 \times 10^4 \dots 2 \times 10^6$$

Taulukko 8: Stantonin luvut

	Oy Metsä- Botnia Ab	Oy Wilh. Schauman Ab	Veitsiluoto Oy
ξ_{\max}	0,013	0,014	0,015
$\xi_{k.a.}$	0,013	0,014	0,015
ξ_{\min}	0,013	0,015	0,015
$St_{\infty \max}$	0,0015	0,0015	0,0017
$St_{\infty k.a.}$	0,0015	0,0015	0,0017
$St_{\infty \min}$	0,0015	0,0016	0,0017

Tulistinputkissa virtaus kehittyy täysin turbulenttiseksi hyvin lyhyellä putken alkuosuudella ja ilman suurta virhettä voidaan virtaus olettaa täysin turbulenttiseksi koko putken pituudelta.

Lämmönsiirtymiskerroin h_s Stantonin luvun avulla määritetään lämmönsiirtymiskertoimen α tarkistamiseksi.

Lämmönsiirtymiskerroin h_s Stantonin luvun avulla lausuttuna:

$$H_s = \rho w C_p St \quad (55)$$

ρ = höyryn tiheys

w = höyryn keskinopeus putkessa

C_p = höyryn ominaislämpö vakioaineessa

Kun $d_s/l < 1$ ja $Re = 2300 \dots 10^6$ määritetään Nusseltin luku kaavalla 56 /14/

$$Nu = \frac{\xi/8 \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12,7\sqrt{\xi/8} (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{ds}{l}\right)^{2/3} \right] \quad (56)$$

Nusseltin luku voidaan kohtuullisella tarkkuudella (virhe 3...7 %) laskea myös likiarvokaavasta 57 /17/

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \quad (57)$$

Tarkasti kaava 57 pätee paineesta 100 bar ylöspäin myös tulistetun höyryn alueella, kun $l/d > 200$. Prandtl'in luvulle voidaan käyttää eksponenttia 0,8 ($Pr^{0,8}$) ja lämpötilaksi otetaan virtaavan aineen tai seinämän lämpötila, kumpi vain antaa alhaisemman arvon.

Lämmönsiirtymiskerroin α saadaan Nusseltin luvun avulla /14/

$$\alpha = \frac{Nu \lambda}{d_s} \quad (58)$$

Lämmönsiirtokertoimen laskentaa varten täytyy laskea höyryn lämmönjohtavuus höyryn ja putken rajapinnassa /18/

$$\lambda = \lambda_1 + \rho \left[103,51 + \tau (41,98 - 0,2771 \tau) + 855218 \rho / \tau^{4,2} \right] \quad (59)$$

$$\lambda_1 = 17,6 + \tau \left[5,87 + \tau (1,04 - 0,0451 \tau) \right] \quad (60)$$

$$\tau = \frac{t}{100^{\circ}\text{C}} = \frac{480^{\circ}\text{C}}{100^{\circ}\text{C}} = 4,8$$

$$\vartheta = 24 \text{ kg/m}^3$$

Laskettaessa kaavoilla 59 ja 60 ja myös taulukoista /15/ saadaan $\lambda = 72,5 \times 10^{-3} \text{ W/m}^2\text{K}$.

Taulukko 9: Nusseltin luvut ja lämmönsiirtokertoimen α - ja h_s -arvot.

	Oy Metsä- Botnia Ab	Oy Wilh. Schauman Ab	Veitsiluoto Oy
Nu max	980	780	600
Nu k.a.	960	770	580
Nu min	910	600	580
$\alpha_{\text{max}} \text{ W/m}^2\text{K}$	$2,1 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$
$\alpha_{\text{k.a.}} \text{ "}$	$2,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$
$\alpha_{\text{min}} \text{ "}$	$1,9 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$
$h_{\text{smax}} \text{ W/m}^2\text{K}$	$2,0 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$
$h_{\text{sk.a.}} \text{ "}$	$1,9 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$
$h_{\text{smin}} \text{ "}$	$1,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$1,0 \times 10^3$

4.6.1 Tulistimen lämpötehon jakautuminen tulistimen pystysuunnassa

Kattilavalmistajien mittauksissa on todettu savukaasujen jäähtyvän noin 200°C tertiäritulistimen pystysuunnassa alhaalta ylös.

Vastaavasti lämpöteho laskee tasaisesti tulistimen pystypoikkileikkauksessa.

$$P = \alpha_r A (T_g - T_p) \quad (61)$$

Säteilylämmönsiirtymiskerroin kaavaa 61 varten lasketaan /19/

$$\alpha_r = \frac{1 + \epsilon_p}{2} \cdot \frac{\epsilon \cdot \sigma_0 T_g^4 - \alpha \sigma_0 T_p^4}{T_g - T_p} \quad (62)$$

ϵ_p = putken pinnan emissiviteetti = 0,9

ϵ = kokonaisemissiviteetti = 0,7

σ_0 = Stefan-Boltzmann'in vakio = $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$

α = metallipinnan absorptiosuhde = ϵ_p

T_g = kaasun lämpötila

T_p = putken lämpötila

Taulukko 10: α_r -arvoja eri kaasun lämpötiloilla

$T_p = 750 \text{ K}$ $\alpha_r \text{ W/m}^2 \text{ K}$		$T_g \text{ K}$ 1100	1000	900
$\epsilon_p = 0,9$	140	114	89	63
$\epsilon_p = 0,5$	122	105	92	85

Tulistimen lämpöteho laskee vastaavasti

$$\frac{P_{\text{ala}}}{P_{\text{ylä}}} = \frac{\alpha_r (T_g - T_p)}{\alpha_r (T_g - T_p)} = 2,7 \dots 9,2$$

Kun savukaasun lämpötila alakäyrien kohdalla on noin 900°C niin tehotiheys alakäyrien kohdalla on noin 75 % suurempi kuin keskimäärin tulistimelle laskettu tehotiheys. Vastaavasti tulistimen yläosan tehotiheys on 75 % pienempi kuin tulistimelle keskimäärin laskettu.

4.6.2 Tertiääritulistimen alakäyrien lämpötilat

Lämpöteho laskettuna tulistimen putkimetrille

$$\varphi = \frac{P}{l} \quad (63)$$

Konvektiivinen lämmönsiirto turbulenttiselle putkivirtaukselle ja lämmönjohtuminen putken seinämän lävitse voidaan esittää kaavoina 64 ja 65 /14/

$$P = k\pi l(T'' - T_h) \quad (64)$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c ds} + \frac{1}{2\lambda} \ln\left(\frac{du}{ds}\right)} \quad (65)$$

α_c = konvektiivinen lämmönsiirtymiskerroin

λ = metallin lämmönjohtavuus

du = putken ulkohalkaisija

ds = putken sisähalkaisija

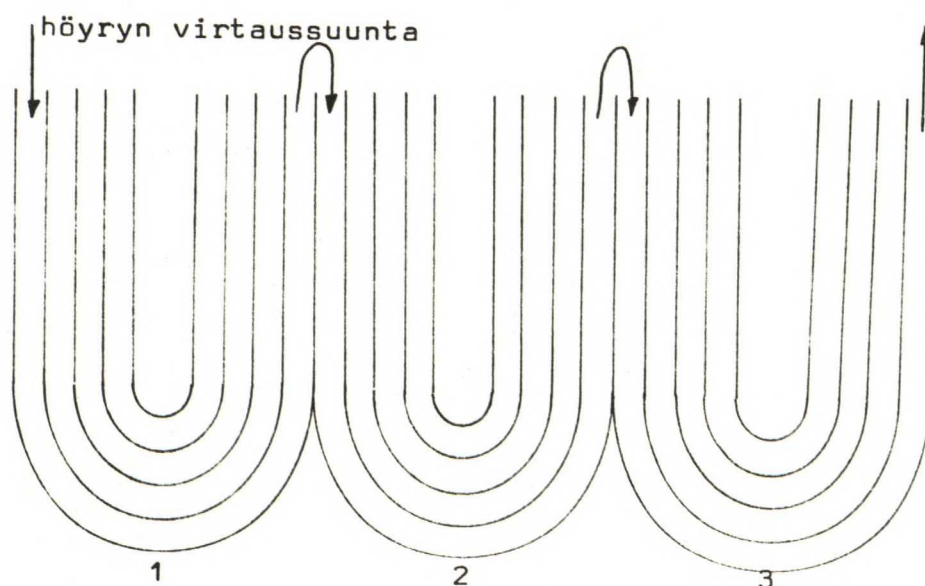
l = putken pituus

T'' = putken ulkopintalämpötila

T_h = höyryn lämpötila

Taulukko 11: Tulistimen alakäyrien lämpötilan laskennassa tarvittavia lähtötietoja

		Oy Metsä-Bot- nia Ab	Oy Wilh. Schau- man Ab	Veitsiluoto Oy
P	kW			
max		11 270	9 840	8 140
k.a.		9 350	8 840	8 070
min		8 050	6 360	8 020
Tulistinput- ken pituus	m	10 200	10 600	5 750
du	m	0,0445	0,0445	0,0483
ds	m	0,0345	0,0345	0,0357
Alakäyrien λ	W/mK	22	22	22
ψ	kW/m			
max		1,105	0,928	1,416
k.a.		0,917	0,834	1,404
min		0,789	0,600	1,395
Alakäyrille ψ	kW/m			
max		1,934	1,624	2,478
k.a.		1,605	1,460	2,457
min.		1,381	1,050	2,471



Kuva 25: Lämpötilojen laskentapisteet, alaindeksit lämpötiloille t_{hi} ja t''_i .

Taulukko 12: Lasketut höyryn lämpötilat t_{hi} ja materiaalin lämpötilat konvektion seurauksena t''_i .

		$^{\circ}\text{C}$					
		t_{hi}	t''_1	t_{h2}	t''_2	t_{h3}	t''_3
Oy Metsä-Botnia Ab							
max	kuorma	426	438	453	465	477	489
k.a.	kuorma	428	438	453	463	476	486
min	kuorma	431	440	454	463	475	484
Oy Wilh. Schauman Ab							
max	kuorma	409	421	446	458	478	490
k.a.	kuorma	420	431	452	453	481	492
min	kuorma	423	432	453	462	481	490
Veitsiluoto Oy							
max	kuorma	388	412	432	456	472	496
k.a.	kuorma	386	410	431	455	472	496
min	kuorma	387	410	431	454	471	495

Alakäyrien materiaalilämpötilat saadaan t''_1 lämpötiloista lisäämällä FK Ahlersin KCL:n korroosiosonditutkimuksessa saama, tulipesän suoran lämpösäteilyn aiheuttama noin 40°C lämpötilalisäys.

Taulukko 13: Tertiääritulistimen alakäyrien materiaalilämpötilat

		$^{\circ}\text{C}$		
		t''_1	t''_2	t''_3
Oy Metsä-Botnia Ab				
max	kuorma	478	505	529
k.a.	kuorma	478	503	526
min	kuorma	480	503	524
Oy Wilh. Schauman Ab				
max	kuorma	461	498	530
k.a.	kuorma	471	493	532
min	kuorma	472	502	530
Veitsiluoto Oy				
max	kuorma	452	496	536
k.a.	kuorma	450	495	536
min	kuorma	450	494	535

Lisäksi tulee tulistimen epäsymmetrisestä kuormituksesta johtuva materiaalilämpötilan nousu. Esimerkiksi tulistinkäyrällä, jolla höyryn lämpötila on 519°C , voi alakäyrän materiaalilämpötila olla noin 570°C .

5. MITTAUSTEN SUORITUS

5.1 Laboratorioanalyysit

Koesarjat suoritettiin kolmella laitoksella, Oy Metsä-Botnia Ab Kaskinen, Oy Wilh. Schauman Ab Pietarsaari ja Veitsiluoto Oy Kemijärvi.

Koejaksojen ajankohdat olivat

Oy Metsä-Botnia Ab	28.2. - 9.3.1983
Oy Wilh. Schauman Ab	25.5. - 3.6.1983
Veitsiluoto Oy	5.9. - 9.9.1983

Kaikki jaksot oli sovitettu siten, että laitoksilla oli mäntyajajakso ja raaka-ainevaihdoksesta oli kulunut riittävä rauhoittumisaika. Männyn valinta yksinomaiseksi raaka-aineeksi koejaksojen aikana ja koivu- sekä seka-ajon poisjättäminen johtuu tulosten vertailtavuudelle asetetuista vaatimuksista. Lisäksi mänty on tärkein ja yleisin puunjalostuksen raaka-aine.

Koejakson aikana oli yhteistyössä laitoksen laboratorion kanssa järjestetty lipeän ja suolan näytteidenotto kolmesti vuorokaudessa. Analysoinnista vastasi laitoksen laboratorio omien rutiiniensa puitteissa. Lisäksi jokaisella koejaksolla näytteidenottoon sisällytettiin rinnakkaisnäytesarja, joka toimitettiin Oy Keskuslaboratorio Ab:n tutkittavaksi laitoksen omien laboratorioanalyysien varmennukseksi.

Hajonta analyysituloksissa oli keskimäärin

Oy Metsä-Botnia Ab	$\sigma = \pm 11 \%$
Oy Wilh. Schauman Ab	$\sigma = \pm 24 \%$
Veitsiluoto Oy	$\sigma = \pm 11 \%$

Hajontaa laskettaessa on Fe-analyysit jätetty huomiotta pienen otannan ja suhteettoman suuren hajonnan takia. Veitsiluoto Oy:n osalta Fe-analyysit puuttuvat kokonaan ja muidenkaan laitosten Fe-analyysikerrat eivät kata kaikkia lipeä- ja suolanäytteitä.

Oy Wilh. Schauman Ab:n näyteanalyysien suuri hajonta johtuu lähinnä Ca- ja Cl-analyysien tulosten hajonnasta.

Lipeän ja suolan laboratorioanalyysit on esitetty jakson keskiarvoina liitteissä 1.1 - 1.3.

Esitettyjä viskositeettiarvoja ei voi verrata keskenään, sillä viskositeetin määrittäyslämpötila ei inhimillisen erehdyksen takia ole vakio.

Molekyyli-suhteet K/K + Na ja Cl/Na on laskettu, koska kloridin rikkautuminen lipeäkiertoon vaikuttaa suolan käyttäytymiseen tulistinpinoilla, erityisesti suolan sulamispisteen alenemisena.

Mittausten aikana laitoksia pyrittiin ajamaan mahdollisimman tasaisella kuormalla, voimakkaalla kuormitustason muutoksella kesken analyysikerran tutkittiin savukaasuemissioiden muutosta. Sellun valmistusohjelmalla on kuitenkin ollut vaikutuksensa soodakattilan ajo-ohjelmaan ja aivan tasaiseen kuormitukseen ei ole päästy.

Kattilan kuormitustasot, kg ds/s, on esitetty liitteissä 2.1 - 2.5.

Eri laitosten soodakattiloiden keskimääräisissä kuormitustasoissa, laskien kattilan kapasiteetista, on huomattavia eroja.

Kuormitusasteiksi, määriteltävinä kapasiteeteista Oy Metsä-Botnia Ab 17,5 kg ds/s, Oy Wilh. Schauman Ab 17,5 kg ds/s ja Veitsiluoto Oy 10,1 kg ds/s saadaan:

Oy Metsä-Botnia Ab	104 %
Oy Wilh. Schauman Ab	81 %
Veitsiluoto Oy	127 %

5.2 Savukaasun lämpötilat

Analyysijakson aikana seurattiin laitoksen omilla lämpömittareilla ja niihin kytketyillä piirtureilla lämpötiloja savukaasukierron eri kohdista. Laitosten instrumentoinnin erilaisuudesta johtun lämpötilojen mittauspisteet eroavat toisistaan eri laitoksilla (liitteet 3.1 - 3.3). Laitosten lämpötila-antureita ei kalibroitu erikseen koejaksoa varten, joten lukemien luotettavuudesta ei ole tarkkaa tietoa. Kuitenkin lukemien loogillisuus tukee saatuja tuloksia.

Savukaasun näytteenottokohdasta, eli verhoputkiston yläpuolella olevasta miesluukusta, mitattiin savukaasun lämpötiloja imupyrometrillä ja osittain myös keraamisessa suojakuoressa olevalla termoelementillä.

Imupyrometri oli EKONO Oy:n ilmajäähdytteinen Cr-Ni-termoelementillä ja puhaltimella varustettu laite. Imupyrometrin lämpötilanäyttö oli tarkastettu EKONO Oy:n mittarilaboratoriossa ennen koesarjan aloitusta.

Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n osalta imupyrometrimittaus-
ten lukumäärää lisättiin olennaisesti, pyrkien aina mittaamaan mahdollisimman pienellä aikaerolla lämpötila sekä vasemmalta että oikealta puolelta kattilaa.

Oy Wilh. Schauman Ab:n koejakson alussa kokeiltiin keraamisiin suojakuoriin asennetuilla termoelementeillä jatkuvaa savukaasulämpötilan mittausta, mutta toistuvat vauriot pakottivat luopumaan tästä. Vaurioiden syinä olivat korkea lämpötila (noin 900 °C), joka poltti termoelementit, sekä tulistinpinoilta irtoavat suolakerrostuman palaset, jotka pudotessaan mursivat hauraan suojakuoren ja termoelementin.

Imupyrometrillä saadut savukaasun lämpötilat on esitetty kaasunäyteanalyysien yhteydessä liitteissä 7.1 - 7.15.

Savukaasun lämpötilojen seurannan tarkoituksena oli selvittää lämpötilatasot ja lämpötilaerot tulistinalueen vasemman ja oikean puolen välillä. Selvät lämpötilaerot tulistimien jälkeen onkin havaittavissa, mutta polttoilmarekistereillä synnytetty savukaasudralli aiheuttaa niin monimutkaisen savukaasuvirtauksen, että lämpötilatasojen siirto mittauspisteistä tulistimien jälkeen tertiääritulistimen alakäyrien kohdalle on vaikeaa. Lisäksi on huomattava, että savukaasun lämpötila vaihtelee hyvin voimakkaasti ja nopeasti, osittain kattilan kuormitusmuutosten seurauksena ja osittain lipeän poltto-ominaisuuksien sekä keon muutosten seurauksena. Tämä näkyy liitteissä 3.1 - 3.3 lämpötilojen suurena hajontana.

5.3 Höyryn lämpötilaseuranta tulistimilla

Lämpötilaeroja savukaasuvirtauksen poikkileikkauksessa selvitettiin liittämällä 12-pistepiirturi tulistinputkiin kiinnitettyihin termoelementteihin. Termoelementit oli asennettu suojataskuihin tulistimien yläpuolelle lähelle kokooja- ja jakotukkeja. Termoelementit oli asennettu Oy Metsä-Botnia Ab:n ja Oy Wilh. Schauman Ab:N laitoksille jo aikaisemmin, vain koejaksoa koskeva asennus ei siis ollut kysymyksessä. Jatkuvaan lämpötilaseurantaan valvomon piirtureilla niitä ei kuitenkaan oltu kytketty.

Termoelementtien kalibrointia ei laitosten jatkuvasta ajo-ohjelmasta johtuen voitu tehdä.

Veitsiluoto Oy:llä ei kyseisiä termoelementtejä oltu asennettu ja siten tiedot jäivät tältä osin puutteellisiksi.

Liitteessä 4 on esitetty tulistinputkien pintalämpötilojen havaintojakson keskiarvot sekä maksimi- ja minimilämpötilat. Arvot on laskettu 30 minuutin välein otettujen pisteiden mukaan.

Näiden lämpötilamittausten perusteella havaitaan kuumimpien höyryn lämpötilojen löytyvän tulistinten laidoilta, alueelta, jossa myös korroosio on voimakkainta.

5.4 Prosessitiedot

Laitosten prosessitiedot kerättiin valvomon piirtureilta ja ajoraporteilta koejakson aikana ja niistä laskettiin myöhempää tarkastelua varten keskiarvot ja hajonnat.

Laskentapisteiden aikaväli Oy Metsä-Botnia Ab:lla ja Veitsiluoto Oy:llä oli 30 min. ja Oy Wilh. Schauman Ab:lla 40 min.

Kuormitustasot on laskettu prosessitietojen polttoliipeän virtaus- ja polttoliipeän kuiva-ainepitoisuusarvojen perusteella, kuitenkin kuormitusvaihteluita on tarkasteltu myöskin tulistetun höyryn virtausarvoja vertaamalla.

Tulistetun höyryn lämpötila-arvot ovat mielenkiintoisia erityisesti vertailtaessa niitä tulistinelementtien pintalämpötilamittauksista saatuihin lämpötila-arvoihin. Lisäksi soodakattilan kuormituksen toispuoleisuutta voidaan arvioida höyryn vasemman ja oikean puoleisia lämpötiloja vertailemalla, vaikka arvot eivät kalibroinnin puuttuessa olekaan täysin varmoja.

Mielenkiintoinen prosessitieto on polttoilman syöttöjakauma primääri-, sekundääri-, tertiääri- ja öljyilman kesken.

Säätöjärjestyksenä on ollut, että ensin säädetään tertiääri-ilmaa, jota seuraa sekundääri-ilman säätö, kun primääri-ilman suhteellinen osuus on säilynyt melkein vakiona.

Voimakkaasti kuormitetuissa kattiloissa on ollut havaittavissa tertiääri-ilman riittämättömyys korkeilla kuormitustasoilla. Tästä on ollut seurauksena huono palaminen ja palamisvyöhykkeiden siirtyminen ylös tulistinalueelle.

Laitosten prosessitiedot on esitetty liitteissä 5.1 - 5.3.

Kattilakuormituksen kannalta mielenkiintoisimmat prosessitiedot on koottu koejakson keskiarvoina liitteeseen 6.

5.5 Savukaasuanalyysit

Savukaasuanalyysit tehtiin kuvan 26 mukaisella laitteistolla, jossa kaasunäyte nimettiin noin 1...1,5 metriä kattilan sisälle työnnetyllä imusondilla.

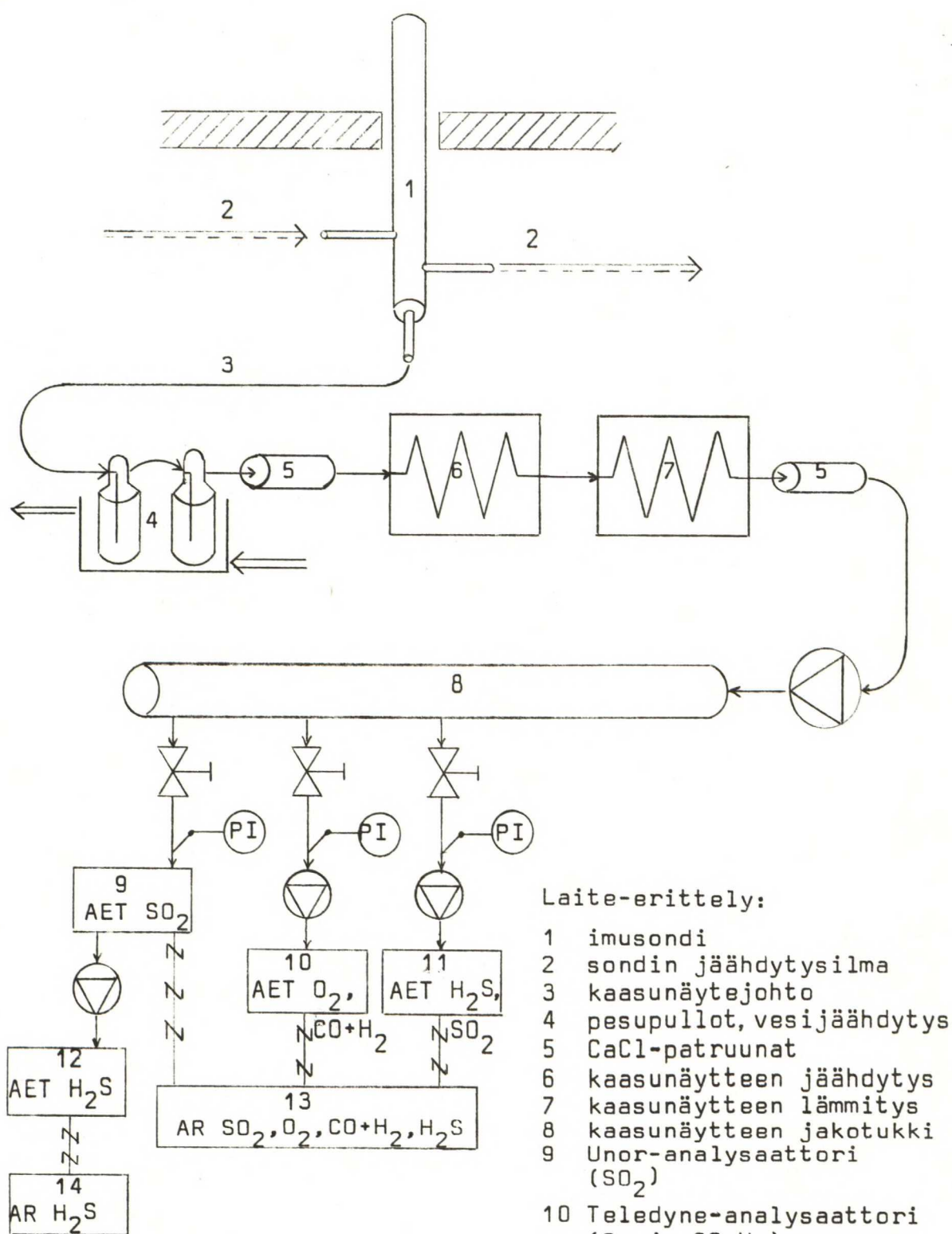
Kaasunäytteen tilavuusvirta säädettiin analyysilaitteiden tarpeen mukaan pääpumpun kierrosnopeutta muuttamalla. Kaasunäytteen tilavuusvirta vaihteli 4...10 dm³/min.

Imusondi oli EKONO Oy:n omaa valmistetta. Kaikki laitteet, lukuunottamatta TE-analysaattoria ja eräitä tarvikkeita, olivat EKONO Oy:n omistamia. Analysaattorit kalibroitiin jokaisen koejakson aikana ainakin kerran ja laitteiden toimivuutta sekä liitosten tiiviyyttä ilmavuotojen välttämiseksi seurattiin jatkuvasti.

Näytteenotto ja -analysointi tapahtui seuraavasti:

Kaasunäyte imettiin tulipesästä ilmajäähdytteisellä imusondilla, jolloin kaasunäyte jäähdyi lämpötilaan noin 60 °C ja osa sen sisältämästä kosteudesta tiivistyi putkiston seinämiin. Tiivistynyt vesi, kuten myös kaasunäyte, johdettiin jäähdytysvesihauteeseen sijoitettuihin pesupulloihin.

Pesupulloihin pantiin kokeen alussa pieni määrä laimeata rikkihappoa (1...2 moolista H₂SO₄) kaasunäytteen sisältämien rikkiyhdisteiden liukenemisen estämiseksi. Pesupulloissa kaasunäyte jäähdyi vielä lisää ja osa jäännöskosteudesta tiivistyi pesupulloon.



Kuva 26: Savukaasuanalyysien koelaitteisto.

Jäljelle jäänyt kosteus poistettiin kaasunäytteestä kalsiumkloridia (CaCl_2) sisältävissä lasipatruunoissa. Varmuuden vuoksi kaasunäyte johdettiin vielä jäähdytyksen ja lämmityksen kautta uuden CaCl_2 -patruunan läpi kosteuden ja pölyn poistamiseksi. Ennen pääpumpua oli vielä yksi kuitusuodatin.

Kaasunäytteen jakotukilta kaasunäyte jaettiin manuaalisäätöisillä venttiileillä eri analysaattoreille siten, että paine-eromittareina toimivat elohopeatäyttöiset U-putket osoittivat kaikki samaa paine-eroa (noin 0,05 bar) huonetilan paineeseen verrattuna.

Analysaattoreista ainoastaan SO_2 -analysaattori (Unor) ei ollut varustettu omalla pumpulla, joten se kytkettiin sarjaan H_2S -analysaattorin (Monocolor) kanssa. Te-analysaattori ei ollut jatkuvasti kytketty H_2S - ja SO_2 -analysointiin, vaan lähinnä antamassa vertailutietoa Unor- ja Monocolor-analysaattorien toiminnasta. Hapen ja palamattomien ($\text{CO} + \text{H}_2$) analysointi suoritettiin Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n laitoksilla EKONO Oy:n Teledyne-analysaattorilla. Oy Metsä-Botnia Ab:n laitoksella hapen ja palamattomien analysaattorina oli Oy Keskuslaboratorio Ab:n Thermox-laite, joka toimii zirkonium-kennon reaktioon perustuen.

Analysaattoreilta millivolttisignaali johdettiin piirtureille.

Oy Metsä-Botnia Ab:lla suoritettu savukaasunäytteenotto poikkesi laitteistoltaan myöhemmistä kohteista siten, että hapen ja palamattomien kaasukomponenttien analysointi suoritettiin edellä mainitulla KCL:n Thermox-laitteella, jota ei oltu kytketty piirturiin, vaan tulokset kirjattiin pöytäkirjoille 3...5 minuutin välein. Lisäksi rikkivedyn analysointi suoritettiin yksinomaan TE-analysaattorilla, joka oli kytketty Honeywell-piirturiin. Rikkidioksidin analysointia varten oli kuitenkin myöhemmilläkin laitoksilla käytetty Unor-laite.

Oy Metsä-Botnia Ab:n savukaasuanalyysijä ei myöskään tehty kattilan molemmilta puolilta, kuten Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n osalta tehtiin, johtuen sekä savukaasujen sisältämän suolan aiheuttamista tukkeutumisvaikeuksista että laitteiston toiminta-aikarajoituksista.

Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n koesarjoja varten näytteenottolaitteistoa kehitettiin käyttövarmuuden parantamiseksi ja pidempiä yhtäjaksoisia näytteenottojaksoja silmällä pitäen. Laitteiston parannusten jälkeen päästiin näytteenotossa jo jaksonpituuteen 1...2 tuntia ilman keskeytyksiä. Savukaasunäytteenotto vaati kuitenkin laitteistotarkkailuun ja -huoltoon niin paljon työtä, että imupyrometrillä suoritettuja lämpötilamittauksia ei voitu tehdä jatkuvasti näytteenottoaikana.

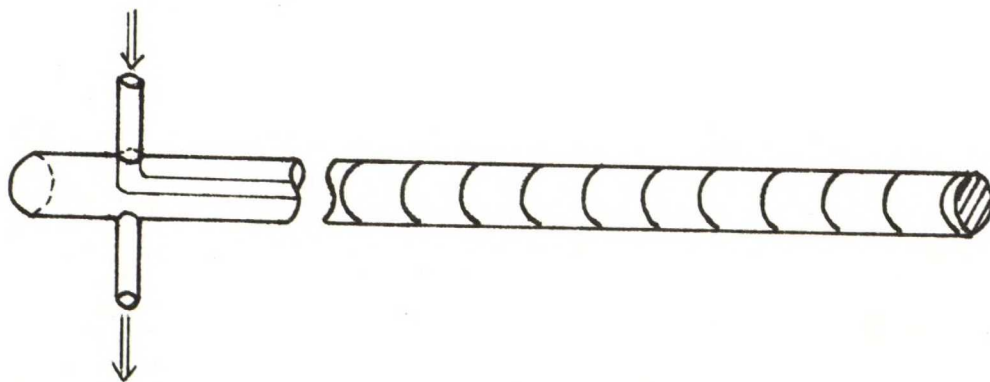
5.6 Korroosiosondikokeet

Savukaasunäytteenottoon liittyen oli samasta kohdasta eli verhoputkiston yläpuolisesta miesaukosta työnnetty tulistinalueelle myös korroosiosondit. Oy Metsä-Botnia Ab:lla ja Oy Wilh. Schauman Ab:lla korroosiosondit olivat KCL:lta ja Åbo Akademilta. Veitsiluoto Oy:llä oli ainoastaan korroosiosondi KCL:lta.

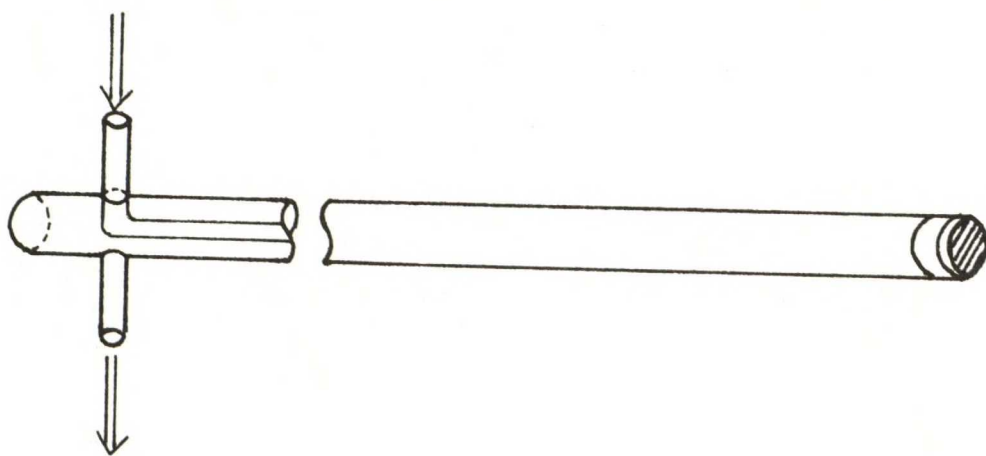
Toimintaperiaatteeltaan korroosiosondit erosivat toisistaan siten, että KCL:n sondi oli tarkoitus altistaa pitkäaikaisesti 5...10 vrk (120... 240 h) ja Åbo Akademian sondit lyhytaikaisesti 8...24 h.

Pitkäaikaisaltistuksessa oli kuitenkin ongelmana sondin kestävyys tulistinolosuhteissa ja pitkäaikaissondeilla päästiin altistusaikoihin 50 h ja 52,5 h. Oy Metsä-Botnia Ab:lla käytetty pitkäaikaissondi paloi vaurion seurauksena niin pahoin, että tutkimustuloksia siltä ei saatu. Oy Wilh. Schauman Ab:lla käytetty pitkäaikaissondi saatiin pois kattilasta heti sen vaurioituttua 50 h:n altistusajan jälkeen ja korroosio- renkaat eivät ehtineet vahingoittua. Vaurion syynä molemmissa tapauksissa oli luultavasti tulistinpinnolta tippuvat suolakerrostuman palaset, jotka osuessaan kuumaan korroosiosondiin mursivat vaipan ja estivät sondin jäähtymisen.

Molemmat käytetyt korroosiosondityypit olivat ilmajäähdysteisiä sähköisellä jäähdytysilman virtaussäädöllä. Kummassakin sondityypissä säätöjärjestelmä pystyi pitämään halutun lämpötilan asetusarvon savukaasujen lämpötilan voimakkaastikin vaihdellessa. Jäähdytysilma johdettiin sondiin sisäputken kautta ja ulos vaippaa myöten, jolloin vaipan kylmin piste oli sondin kärjessä ja kuumin sondin vaipalla kattilan seinämän kohdalla.



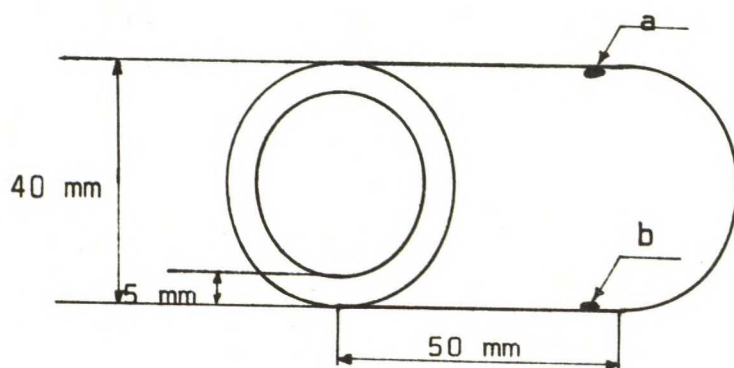
Kuva 27: Yksinkertaistettu piirros KCL:n korroosiosondista.



Kuva 28: Piirros Åbo Akademin korroosiosondista.

Rakenteellisesti KCL:n ja Åbo Akademin korroosiosondit eroavat toisistaan koepalojen lukumäärän ja kiinnitystavan suhteen, kts. kuvat 27 ja 28.

KCL:n sondissa vaippa on muodostettu 10 koepalasta, vuoroin austeniittinen ruostumaton teräs (AISI 304) ja vuoroin hiiliteräs (St 35.8), jotka oli liitetty toisiinsa kierteillä. Jokaisessa koepalassa oli kaksi lämpötilan mittauspistettä, yksi sondin yläreunalla ja toinen alareunalla. Lämpötilojen mittaukset tapahtuivat Cr-Ni-termoelementeillä ja nämä oli liitetty Honeywell-piirturiin.



Kuva 29: KCL:n korroosiosondin koepala. a ja b termoelementtipisteet.

Åbo Akademin korroosiosondissa käytettiin kahta kierrelaippakiinnitteistä koerengasta, jotka irroitettiin välittömästi altistusajan täytyttyä ja säilöttiin eksigaattoriin tarkoituksena ehkäistä kemialliset reaktiot säilytysaikana ennen analysointia.

Samanaikaisesti tulistinalueella altistettiin aina kaksi koepalaa, austeniittinen ja hiiliteräs. Koeohjelmassa varioitiin lämpötila-alue 425...575 °C kaikkiaan 16 näytteellä. Lämpötila-anturin kiinnityspiste oli välittömästi koepalan jälkeen sondin rungossa. Koerengas oli halkaisijaltaan KCL:n sondin koepaloja vastaava, mutta kapeampi (noin 10 mm).

Korroosiosondien kokonaispituus oli noin 1,8 m, josta tulipesässä ainakin 75 cm. Tulistinolosuhteiden mukaan oli hiukan vaihdeltava syvyyttä, jolle sondi tulipesässä työnnettiin, jotta lämpötilan asetusrvo säilyi jäähdytyksen säätöalueella. Jäähdytysilma otettiin laitoksen paineilmaverkosta ja johdettiin sondin jälkeen kattilahuoneen ilmatilaan.

6. TULOKSET

6.1 Savukaasuanalyysit

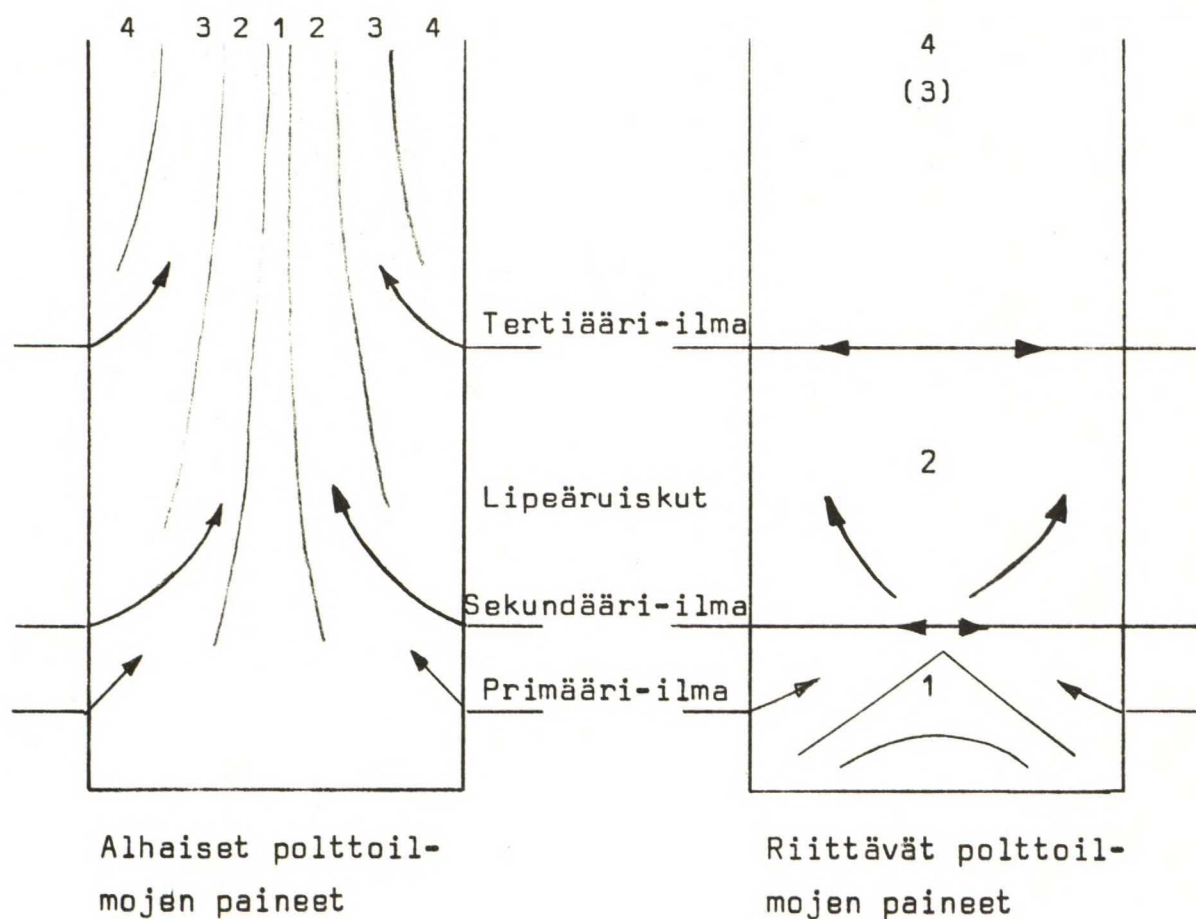
Kattilan koon vaikutus emissioiden paikalliseen hallittavuuteen on tehtyjen savukaasuanalyysien mukaan huomattava.

Vaikka kattiloiden kuormitusasteissa oli suurilla kattiloilla selvä ero nimelliskapasiteetin molemmin puolin, Oy Metsä-Botnia Ab 104 % ja Oy Wilh. Schauman Ab 81 %, oli molemmilla suurilla kattiloilla suuret paikalliset rikkiemissiöt savukaasuissa.

Toisaalta Veitsiluoto Oy:n paljon yksinkertaisemmalla instrumentoinnilla varustettu kattila pystyttiin 127 %:n kuormitusasteella ajamaan alhaisin paikallisin rikkipäästöin.

Koska savukaasun näytteenotto oli pistemäistä, vain muutamista kohdista kattilaa toteutettua, on mahdotonta sanoa, kuinka paikallisesti rikkiemissiöt esiintyivät. Kun rikkidioksidi- ja rikkivetypitoisuudet pienenevät piippua kohti, on tulistintenkin kohdalla varmasti alueita, joilla rikkiemissiöt ovat vähäisiä. Todennäköisesti korroosion kannalta vaikeat savukaasuolosuhteet ovat tulistinten laidoilla ja helpot keskellä. Tämä viittaa polttoilman ja savukaasujen huonoon sekoittumiseen tulipesässä. Myös palamista tapahtuu vielä tulistinalueella.

Lähteessä 20 esitetään polttoilman paineiden vaikutus savukaasun sekoittumiseen kattilan tulipesässä kuvalla 30.



Kuvan merkinnät:

1. palamaton
2. palava (liekki)
3. polttoilma (happi)
4. savukaasu

Kuva 30: Polttoilmojen paineiden merkitys savukaasun sekoittumiselle.

/20/

Hapetusvyöhykkeen, jonka tulisi sijaita sekundääri-ilmatasolta ylöspäin, polttoilmojen paineet on pidettävä riittävän korkeina, jotta ilma syöttötasossaan tunkeutuu koko tulipesän poikkileikkauksen alueelle. Sekoittumiseen vaikuttavat ilman virtausnopeuden lisäksi rakenteelliset tekijät, kuten ilma-aukkojen lukumäärä ja suunta. /20/

Riittämättömällä polttoilman ja savukaasun sekoituksella ei savukaasujen suurikaan happiylimäärä voi eliminoida palamattomia ja savukaasuissa on toisaalta runsaasti happea ja toisaalta palamattomia.

Tulipesän jälkeen savukaasujen lämpötila laskee jo tulistinalueella niin paljon, että adiabaattinen palaminen estyy. Kattilan termodynaaminen hyötysuhde jää tällöin huonoksi.

Liitteissä 7.1 - 7.15 ilmiö voidaan havaita happitason voimakkaana vaihteluna välillä 0...10 % Oy Metsä-Botnia Ab:n ja Oy Wilh. Schauman Ab:n laitoksilla ja erityisesti Oy Wilh. Schauman Ab:n laitoksen palamattomien korkeana tasona (alueena 0...10 %).

Veitsiluoto Oy:n Kemijärven kattilan savukaasuarvot ovat hyvin hallinnassa ja tasaiset. Savukaasuissa esiintyvät rikkiyhdisteet ovat keosta höyrystyneitä ja rikkiemissioiden taso on lähellä optimaalisesti ajetun soodakattilan arvoa.

Prosessitiedoissa annetun polttoilman tilavuusvirran olen laskennallisesti tarkastanut lähteessä 20 esitetyllä tavalla sekä yleisellä savukaasulaskennalla Oy Metsä-Botnia Ab:n osalta ja päätynyt merkityksettömään 7 %:n virheeseen polttoilman virtausmittauksessa.

Taulukossa 14 on esitetty savukaasuanalyysien perusteella saadut keskimääräiset rikkidioksidi- ja rikkivetypitoisuudet sekä näiden keskinäinen jakautuminen.

Taulukko 14: Savukaasuanalyysien tuloksista planimetroidut keskimääräiset SO₂- ja H₂S-pitoisuudet sekä rikkiemissioiden jakautuminen SO₂- ja H₂S-komponentteihin.

Oy Metsä-Botnia Ab

Päivämäärä	SO ₂		H ₂ S	
	ppm k.a.	%	ppm k.a.	%
2.3.	610	54	520	46
3.3.	1150	55	940	45
4.3.	1100	49	1150	51
7.3.	1100			
8.3.	1000			

Oy Wilh. Schauman Ab

Päivämäärä	SO ₂		H ₂ S	
	ppm k.a.	%	ppm k.a.	%
25.5.	450	61	280	39
26.5.	480	86	80	14
27.5.	820	84	160	16
30.5.	620	91	60	9
31.5.	550	51	530	49
1.6.	640	77	190	23
2.6.	550	62	330	38

Veitsiluoto Oy

Päivämäärä	SO ₂		H ₂ S	
	ppm k.a.	%	ppm k.a.	%
6.9.	530	100	0	0
7.9.	820	100	0	0
8.9.	620	100	0	0

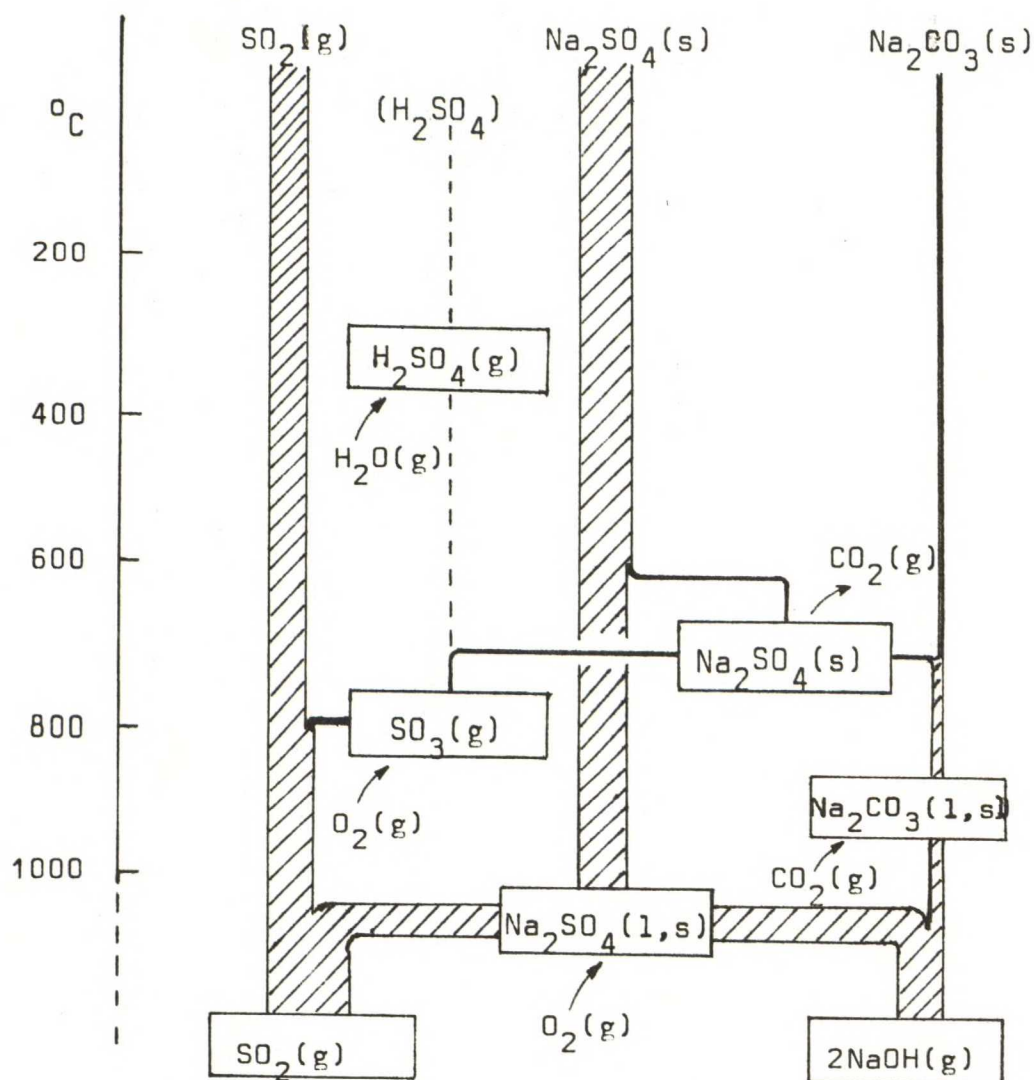
Oy Metsä-Botnia Ab:n tuloksissa rikkivetypitoisuudet on saatu luotettavasti kahdelta ensimmäiseltä analyysipäivältä, mutta jo 4.3.-83 saatu tulos on epäluotettava analysaattorin kaasunäytteen pesujärjestelmän kyllästymisen vuoksi. Analysaattorin rikkivetynäyttämä yhdistyi tällöin rikkidioksidinäyttöön. Rikkidioksiditulokset on saatu eri analysaattorilla useiden kalibrointikertojen varmistamina. Laitteiston esittely on kuvassa 26.

Taulukossa 14 esitetyt tulokset Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n osalta on saatu parannetulla laitteistolla ja ovat luotettavia.

Oy Metsä-Botnia Ab:n ja Oy Wilh. Schauman Ab:n tuloksien merkittävimpänä piirteenä on rikkivetyemissioiden odotettua selvästi suurempi osuus rikin kokonaisemissioista. Noin 50 % analyysiajasta rikkivedyn osuus rikin kokonaisemissioista on ollut 40 %:n luokkaa, keskimääräisen H_2S -pitoisuuden ollessa noin 300 ppm tai yli.

Savukaasuanalyysien tekoaikana laitoksilla syntyi käsitys, että kattilan kuormitusmuutokset lisäävät palamattomien savukaasukomponenttien ja rikkiyhdisteiden osuutta savukaasuissa. Koetulokset eivät suoranaisesti kumoa, mutta eivät vahvistakaan kuormitusmuutosten merkitystä savukaasun koostumukselle. Todella radikaaleja kuormitusmuutoksia ei analyysiaikana esiintynyt.

Kuormitusmuutosten, varsinkin kuormankasvun, aikana keon tasapainotila häiriintyy. Kun samanaikaisesti lisääntynyt lipeän syöttö vaatii enemmän lämpöenergiaa lipeäpisaroiden kuivattamiseksi ja haihtuvien aineosien höyrystämiseksi saattaa reduktio heikentyä ja savukaasuihin pääsee enemmän vapaita, ei natriumiin sitoutuneita, rikkiyhdisteitä.



Kuva 31: Tärkeimmät natriumin ja rikin reaktiot soodakattilassa
 $\text{S}/\text{Na}_2 = 1,5 \text{ mole/mole. /21/}$

Rikkivedyn suuri osuus rikkiemissioista, kuten myös Åbo Akademin korroosiosondien pinnalle kertyneestä suolakerrostumasta tavattu suuri jopa 25 %:n sulfidipitoisuus, laskettuna NaS:ksi, antaa aiheen olettaa lipeän poltossa esiintyvän häiriöitä. Lipeäpisaroita todennäköisesti "karkaa" lipeäruiskuilta savukaasuvirtauksen mukana ylöspäin.

Tämä ns. carry-over ilmiö ja riittämätön polttoilman ja savukaasun sekoittuminen on johtanut pelkistymisvyöhykkeen siirtymiseen tulistimille asti. /4/ ja /5/

Lipeän poltossa olisikin syytä kokeilla erikokoisilla lipeäsuuttimilla ja muuttamalla ruiskujen suuntausta carry-over ilmiön heikentämiseksi.

Palamattomien savukaasukomponenttien esiintymisen ja rikkiemissioiden välillä on selvä aikariippuvuus. Samoin rikkidioksidin ja rikkivedyn esiintyminen savukaasuissa on samanaikaista.

Savukaasujen vaillinainen sekoittuminen johtuu erityisesti riittämättömistä polttoilman määristä ja paineista tertiääri-ilmatasolla. Kun yleisesti on pelätty tulipesässä polttoilmalla synnytetyn drallin aiheuttavan tulistinalueella vinokuormitusta, niin huolimatta virtauskuvion ja savukaasun virtausnopeuden eroavaisuuksista tulipesän vasemman ja oikean puolen kesken jakautuu savukaasun massavirta melko tasaisesti tulipesän molemmille puolille ja lämpötehon jakaumaero on 4...8 %.

Näin drallin aiheuttama vinokuormitus on merkitykseltään mitätön verrattuna hyvällä drallilla aikaansaatuun savukaasujen koostumuksen tasaantumiseen. /22/

6.2 Korroosiosonditutkimukset

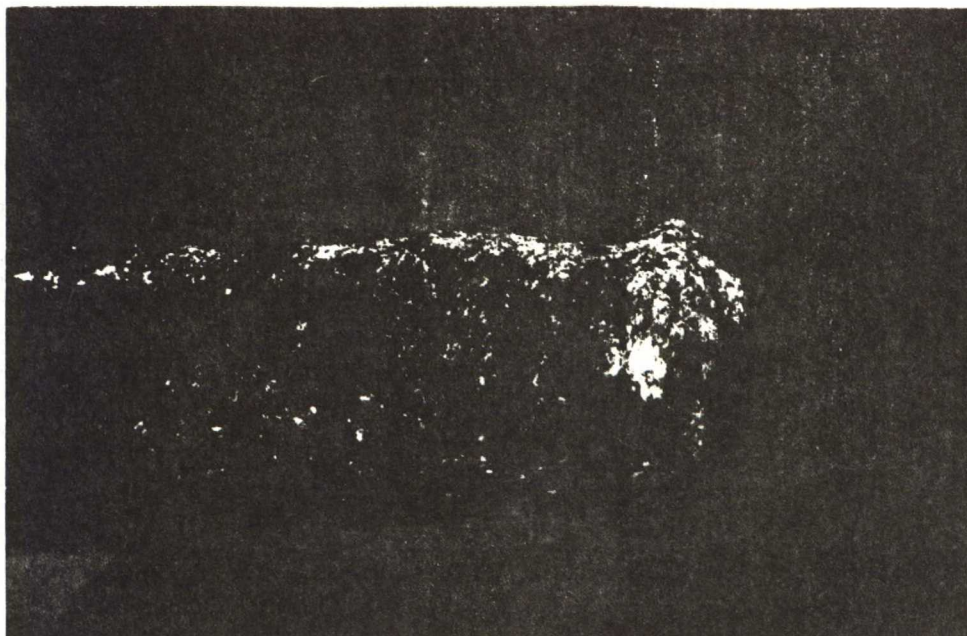
Korroosiosondimenetelmä perustuu ajatukseen altistaa tutkittavat koepalat todellisessa ajotilanteessa soodakattilassa vallitsevissa olosuhteissa. Vaikka menetelmä vaatii laboratoriokokeisiin nähden paljon työtä ja on kallis, välttää laboratorio-olosuhteissa tehtäviltä harhaanjohtavilta yksinkertaistuksilta.

Kun kenttäkokeissa on saatu selville todennäköisimmät korroosiotekijät, voidaan laboratoriossa etsiä kyseisiin olosuhteisiin sopivat metalliyhdisteet.

Lyhytaikaissondeilla kattilan kuormitus ja prosessiarvot pyritään pitämään mahdollisimman vakaina koko altistusajan (8 h tai 24 h), kun pitkäaikaissondeilla ei kyseistä vaatimusta voida asettaa.

Tässä työssä kuvatuissa koesarjoissa oli normaalikäyttöön nähden poikkeavaa laajamittainen savukaasunäytteenotto ja lämpötilaseuranta.

Seuraavassa selostuksessa tukeudutaan pääasiallisesti lähteisiin 4 ja 5 kuvattaessa korroosiosonditutkimuksen suoritusta. Pitkäaikaissondiko-keiden tulokset esitetään rinnan Åbo Akademin tulosten kanssa. Oy Metsä-Botnia Ab:n osalta KCL:n pitkäaikaissondin tuloksia ei ole käytettävissä sondin tuhoutumisen vuoksi ja Veitsiluoto Oy:n koesarjaan ei Åbo Akademi osallistunut. Näin ainoastaan Oy Wilh. Schauman Ab:lta on sekä KCL:n että Åbo Akademin tutkimustulokset käytettävissä.



Kuva 32: Korroosiosondin pää välittömästi tulipesästä poistamisen jälkeen. Sondi 570 °C/8 h. /4/

6.2.1 Korroosiosondien koerenkaat

Sondeissa käytetyt koerenkaat olivat laadultaan teräksiä ST 35.8 ja AISI 304. Sondien materiaalilämpötilaa vaihdeltiin neljällä tasolla: 425 °C, 475 °C, 525 °C ja 570 °C. Sondeja pidettiin tulipesässä kutakin lämpötilaa kohti kaksi eripituista aikaa, 8 ja 24 h. Kaikkiaan kerättiin 16 näyterengasta, 8 kumpaakin teräslaatua.

Koeajat AISI 304 ja St 35.8

	425 °C	475 °C	525 °C	570 °C
8 h	x	x	x	x
24 h	x	x	x	x

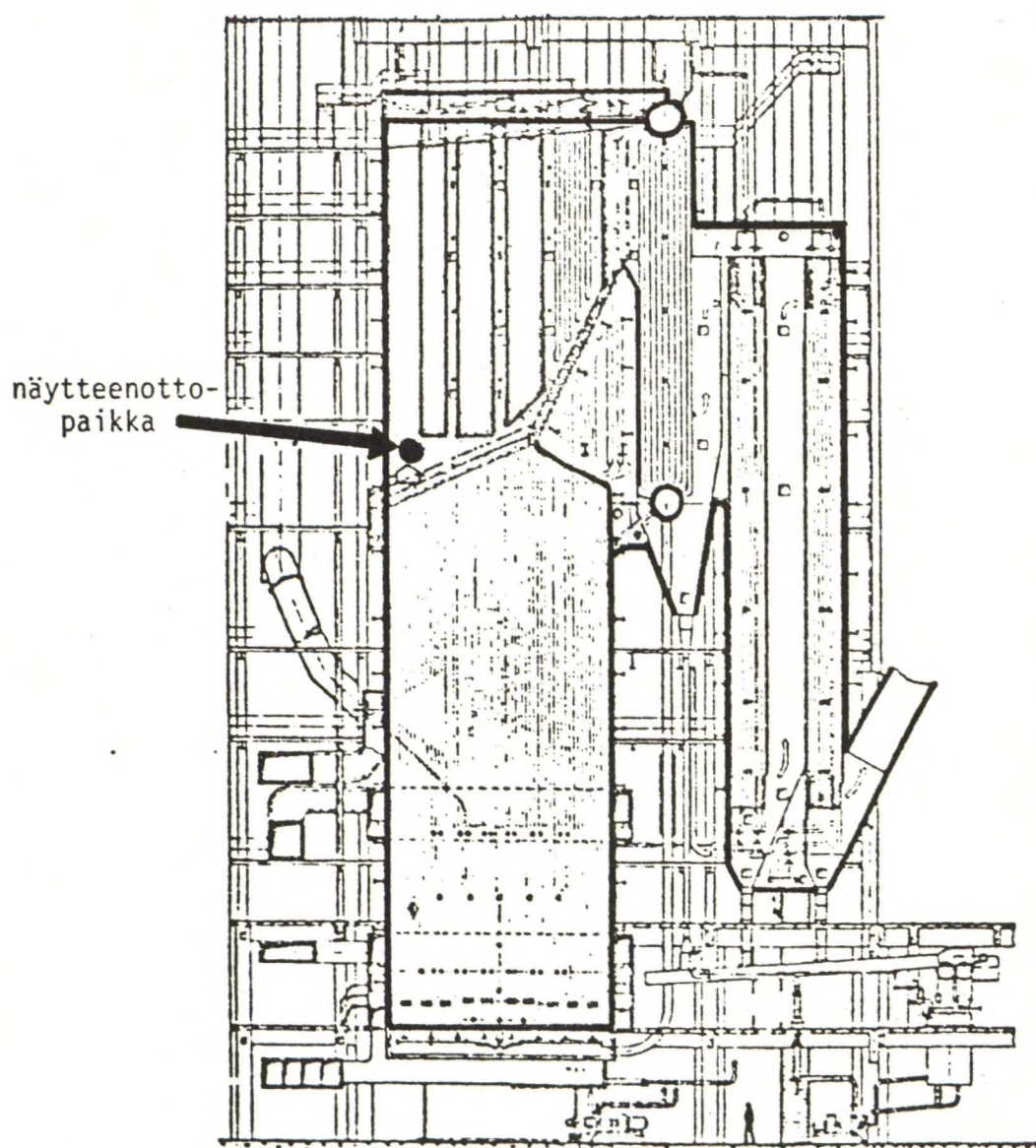
Kokeissa käytetyt teräslaadut

	Analyysi %				
	C	Cr	Ni	Si	Mn
St 35.8	0,17			0,35	0,40
AISI 304	0,06	17-20	8-12		

Näyterenkaita tutkittiin erilaisin analyttisin ja mikroskooppisin menetelmin:

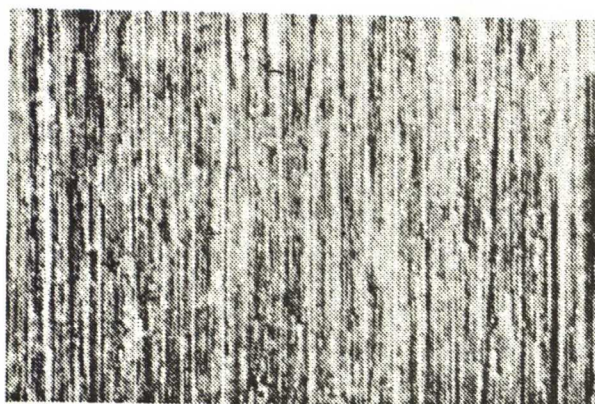
1. Näytesondien pää värivalokuvattiin heti ulos ottamisen jälkeen.
2. Sondille muodostuneen kerrostuman paksuus mitattiin.
3. Näytesondin renkaitten kerrostumat liuotettiin kerrostumineen tislattuun veteen, josta analysoitiin Fe, Na, K, SO_4^{2-} , S^{2-} , Cl ja pH.
4. Näyterenkaita tutkittiin pesun ja kuivauksen jälkeen sekä pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla (SEM) että optisella mikroskoopilla
5. Muutamista valikoiduista kerrostumanäytteistä tehtiin röntgendiffraktioanalyysi ja kerrostuman sisäpintaa tutkittiin röntgenmikroanalysaattorilla (EDXA).

Liitteissä 8.1 - 8.8 esitetään mikroskooppikuvat ultraäänipestyjen renkaitten tulipesän puoleisesta pinnasta eri altistusajoilla ja teräslaaduilla.

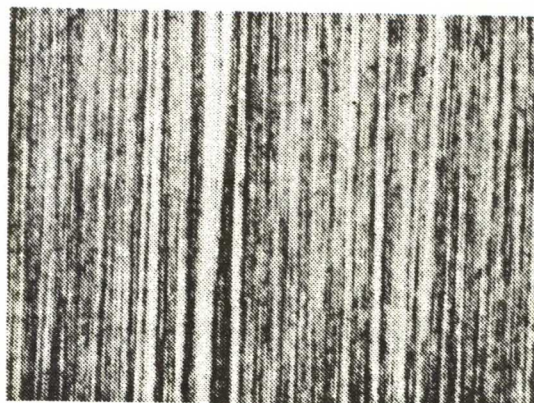


Kuva 33: Korroosiosondien sijoituspaikka kattilalla.

Koska koerenkaan pinnan laatu, lähinnä karkeus, vaikuttaa korroosionopeuteen ja varsinkin lyhytaikaissondeilla aiheuttaa suuren virheen korroosionopeutta ekstrapoloitaessa niin koerenkaitten koneistus pyrittiin saamaan tasalaatuiseksi.



St. 35.8



AISI 304

Kuva 34. Koerrenkaitten pinnanlaatu. Mikroskooppikuva 20x suurennos. /4/

6.2.2 Koerrenkaitten korroosionopeudet

Taulukko 15: Yhteenvetona Oy Metsä-Botnia Ab:n korroosiosondinäytteiden keräysajat, renkaitten pinnan kerrostumapaksuus ja renkaitten pinnan kerrostumapaksuus ja renkaitten painohäviöt. /4/











Sondin lämpötila °C	Aika			Kerrostuman paksuus mm	Korroosio	
	h	pvm	klo		St 35.8 mg	AISI 304 mg
425	8	1.3	11.42-19.42	3	26,7	12,4
"	24	1.-2.3	20.11-20.11	4	22,5	36,0
475	8	1.3.	11.35-19.35	6	50,2	15,7
"	24	1.-2.3	20.11-20.11	7	81,3	106,4
525	8	-1.3	23.04-07.04	6	326,5	20,6
"	24	2.-3.3	20.30-20.30	7	355,6	108,5
570	8	-1.3	22.44-06.44	5	314,4	135,5
"	24	2.-3.3	20.30-20.30	7	436,8	145,5

Taulukko 16: Vastaava yhteenveto Oy Wilh. Schauman Ab:n osalta. /5/

Sondin lämpötila °C	Aika			Kerrostuman paksuus mm	Korroosio	
	h	pvm	klo		St 35.8 mg	AISI 304 mg
425	8	2.6.	08.00-16.00	6,6	31,4	50,2
"	24	2.-3.6	10.45-10.45	6,4	170,7	173,7
475	8	1.6	00.00-08.00	4,0	3,0	13,6
"	24	2.-3.6	09.00-09.00	7,5	48,9	46,2
525	8	1.6	00.00-08.00	4,8	14,8	47,8
"	24	1.-2.6	09.30-09.30	5,0	2162,0	589,0
570	8	1.6	00.00-08.00	6,8	140,3	12,2
"	24	1.-2.6.	09.30-09.30			


Korroosio kokeessa 570 °C/24 h oli niin voimakasta, että St 35.8 ja AISI 304 näyterenkaat vaurioituivat ja irtosivat.

KCL:n korroosionopeustulokset Oy Wilh. Schauman Ab:n tutkimuksesta esitettynä sondin koepalakohtaisesti ovat alla. Tulokset on laskettu dimensiolle mm/a.

	Koepalat									
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	Lämpötilat °C									
yläpuoli	400	404	425	475	490	494	450	515	493	492
										
alapuoli	410	447	475	515	530	542	490	550	532	529

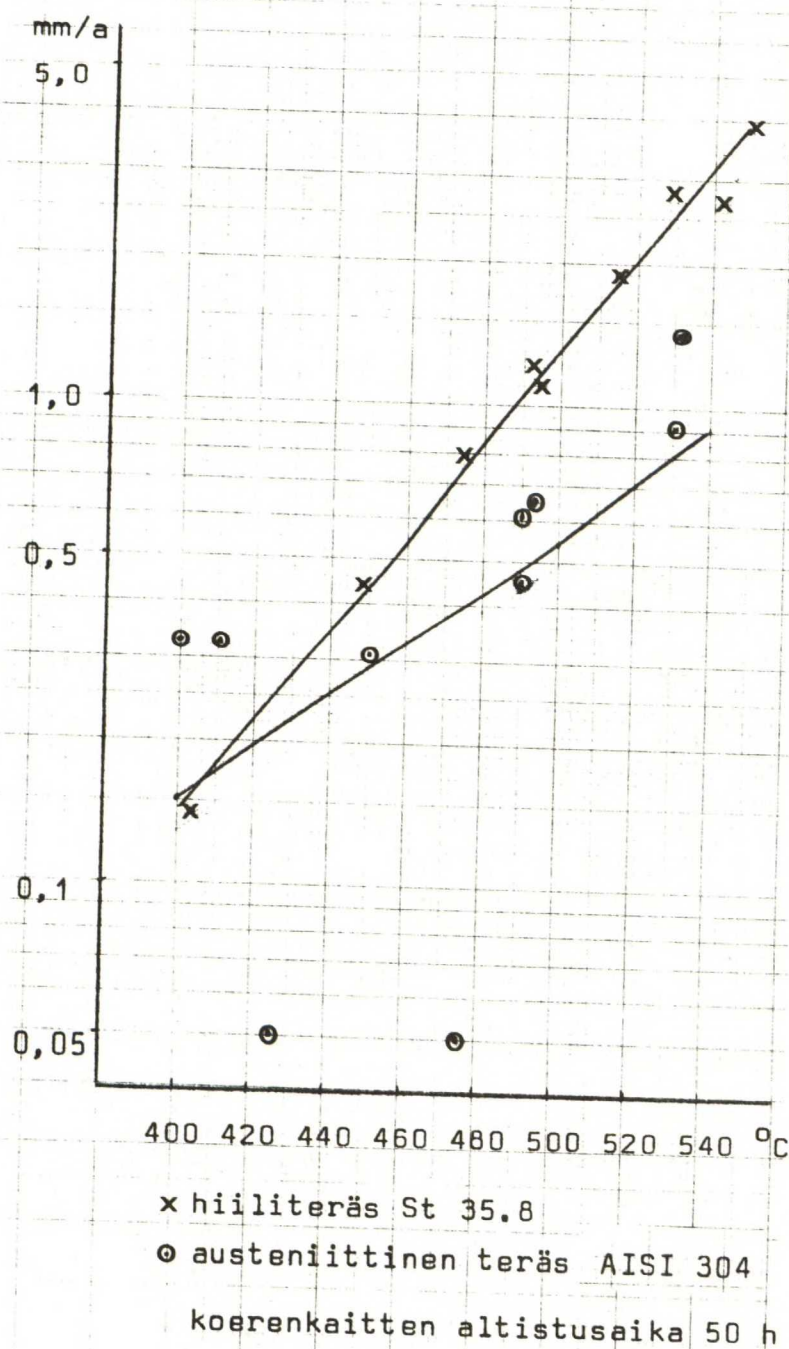
	Syöpymä mm/a									
yläpuoli	0,3	0,2	0,05	0,8	0,5	1,1	0,3	1,9	0,7	1,2
alapuoli	0,3	0,4	0,05	1,9	0,9	2,7	0,6	3,9	1,4	2,8

 AISI 304 koerengas

 St 35.8 koerengas











Samat syöpymisnopeudet esitetään kuvassa 35 lämpötilan funktiona logaritmisella korroosionopeusskaalalla.

Kuvassa 35 on selvästi havaittavissa sekä hiiliteräksen että austeniittisen ruostumattoman teräksen korroosionopeuden suora lämpötilariippuvuus.




Kuva 35: Koerenkaiden korroosionopeus lämpötilan funktiona Oy Wilh. Schauman Ab:lla 25.5. - 27.5.1983. Altistusaika 50 h. /23/

Veitsiluoto Oy:n Kemijärven tehtailla KCL:n pitkäaikaissondin korroosiotulokset dimensiolla mm/a ovat:

	Koepalat									
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	Lämpötila °C									
yläpuoli	400	434	480	515	520	520	520	515	460	540
										
alapuoli	410	452	500	530	540	545	545	535	480	546

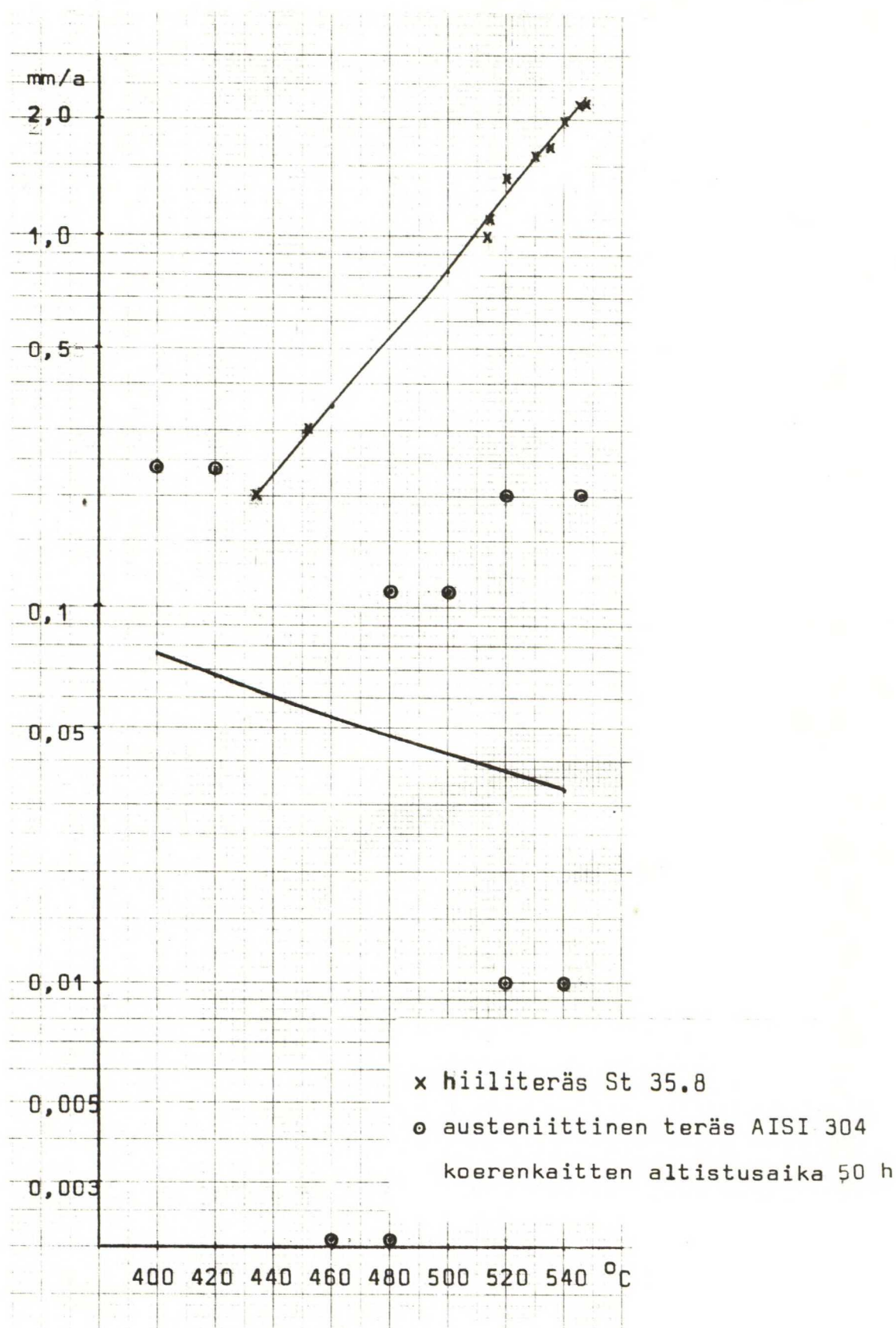
	Syöpyä mm/a									
yläpuoli	0,24	0,20	0,12	1,0	0,01	1,4	0,2	1,1	0	2,0
alapuoli	0,24	0,20	0,12	1,6	0,01	2,2	0,2	1,7	0	2,2

 AISI 304 koerengas

 St 35.8 koerengas

Kuvassa 36 on samat syöpymisnopeudet esitetty logaritmisella korroosionopeusskaalalla.

Hiiliteräksen osalta pätee hyvällä korrelaatiolla korroosionopeuden lämpötilariippuvuus, mutta austeniittisella ruostumattomalla teräksellä ei laskeva regressiosuora osoita muuta kuin tulosten suurta hajontaa alhaisella korroosiotasolla.



Kuva 36: Koerenkaitten korroosionopeus lämpötilan funktiona Veitsiluoto Oy:llä 5.9. - 7.9.1983. Altistusaika 52,5 h. /24/

6.3 Tulokset Åbo Akademin tutkimuksista

Verrattaessa eri lämpötiloissa saatuja korroosionopeuksia keskenään on tärkeää muistaa tulistinalueen olosuhteiden vaihtelevuus ja siten suoraan vertailukelpoisia keskenään ovat vain yhtäaikaaisesti altistettavina olleet sondit.

Taulukossa 17 osoitetaan järjestysnumeroinnilla kokeiden samanaikaisuutta. Näin Oy Wilh. Schauman Ab:lla kokeet 475 °C/8 h, 525 °C/8 h ja 570 °C/8 h on tehty samanaikaisesti (koe n:o 5) ja 425 °C/8 h on osittain samanaikainen kokeiden 425 °C/24 h ja 475 °C/24 h kanssa (koe n:o 7).

Taulukko 17: Sondikokeitten suoritusjärjestys, yhtenevä järjestysnumero osoittaa samanaikaisuutta.

°C	h	Oy Metsä-Botnia Ab kokeen järjestys- numero		Oy Wilh. Schauman Ab kokeen järjestys- numero	
		St 35.8	AISI 304	St 35.8	AISI 304
425	8	2	2	7	7
"	24	3	3	7	7
475	8	2	2	5	5
"	24	3	3	7	7
525	8	1	1	5	5
"	24	4	4	6	6
570	8	1	1	5	5
"	24	4	4	6	6

Korroosiokokeen alussa korroosio on nopeinta johtuen paljaasta metallipinnasta ja metallin pinnan koneistuskarkeudesta. Melko pian korroosio kuitenkin hidastuu suolakerroksen peittäessä metallin pinnan ja pinnankarkeuden tasoittuessa. Näin korroosionopeuden, laskettuna mg/h, olisi 8 tunnin sondilla oltava suurempi tai yhtäsuuri kuin 24 tunnin sondilla.

Taulukko 18: Åbo Akademin korroosiokokeiden tulokset laskettuna mg/h.

Sondin lämpötila °C	Aika h	Oy Metsä-Botnia Ab		Oy Wilh.Schauman Ab	
		korroosio mg/h		korroosio mg/h	
		St 35.8	AISI 304	St 35.8	AISI 304
425	8	3,3	1,6	3,9	6,3
"	24	0,9	1,5	7,1	7,2
475	8	6,3	2,0	0,4	1,7
"	24	3,4	4,4	2,0	1,9
525	8	40,8	2,6	1,9	6,0
"	24	14,8	4,5	90,1	24,5
570	8	39,3	16,9	17,5	1,5
"	24	18,2	6,1		

Liitteissä 9.1 - 9.2 esitetään Åbo Akademin korroosiosondikokeitten perusteella lasketut korroosionopeudet lämpötilan funktiona dimensiolla mg/h.

Oy Metsä-Botnia Ab:n kokeissa korroosionopeus lämpötiloissa 425 °C ja 475 °C on kutakuinkin yhtäsuuri sekä St 35.8 että AISI 304 teräksillä molemmilla altistusajoilla.

Lämpötilat 525 °C ja 570 °C 24 tunnin altistusajalla antavat tuloksen, jonka mukaan St 35.8 hiiliteräksen korroosionopeus on selvästi noussut alempiin lämpötilatasoihin verrattuna, kun austeniittisen AISI 304 teräksen korroosionopeus ei ole merkittävästi muuttunut.

Lämpötilat 525 °C ja 570 °C 8 tunnin altistusajalla, edellisistä eroavissa tulistinosuhteissa, johtavat huomattavasti edellisiä korkeampaan korroosionopeuteen hiiliteräksellä St 35.8 ja austeniittinen AISI 304 on lämpötilassa 570 °C syöpynyt koesarjansa nopeimmin.

Oy Wilh. Schauman Ab:n tulokset lämpötiloissa 475 °C, 525 °C ja 570 °C 8 tunnin altistusajalla ovat samanaikaisuuden vuoksi keskenään vertailukelpoisia. Niiden perusteella kyseisissä tulistinosuhteissa AISI 304 kestää lämpötilan 570 °C aivan yhtä hyvin kuin alhaisemmat lämpötilatkin ja St 35.8:n korroosionopeus on lukuunottamatta lämpötilaa 570 °C jopa alhaisempi kuin AISI 304:n.

Samoin ovat lämpötilassa 425 °C syöpymisnopeudet molemmilla altistusajoilla melkein yhtä suuria. Kokeet ovat osittain samanaikaisia.

24 tunnin kokeet lämpötiloissa 525 °C ja 570 °C on suoritettu samanaikaisesti ja vallinneet tulistinosuhteet ovat olleet aivan ilmeisesti vaikeimmat koko koejaksolla, sillä jo lämpötilassa 525 °C on saatu kaikkia muita vertailutilanteita korkeammat korroosionopeudet ja lämpötilassa 570 °C koerenkaat ovat kokonaan tuhoutuneet.

Åbo Akademin koesarjan tulokset ovat hyvin vaikeasti tulkittavissa korroosionopeuden riippuessa lämpötilasta, tulistinosuhteista ja altistusajasta. Savukaasukoostumuksen vaihtelulla voidaan selittää osa tapauksista, joissa 24 tunnin sondilla on saatu 8 tunnin sondia korkeampi korroosionopeus, vaikka teoreettisesti lyhyemmän altistusajan tulisi aina johtaa korkeampaan korroosionopeuteen.

Lisäkokeiden avulla olisi syytä selvittää, ovatko valitut altistusajat, 8 ja 24 tuntia, riittäviä korroosionopeuden tasaantumiseksi pitkäaikais- tasolle, esimerkiksi 1 vuosi, vai tulisiko käyttää pidempiä altistus- aikoja. Mitä pidempiin altistusaikoihin mennään, sitä vaikeampi tulistinosuhteita on kontrolloida ja sitä suuremmaksi sondiin kohdistuvan mekaanisen vaurion riski kasvaa.

Eri lämpötilatasot tulisi kuitenkin aina tutkia samanaikaisesti ja sondien lukumäärän asettamat rajoitukset huomioonottaen. Lisäksi tutkittavien terästen valinnassa ja lukumäärässä ehdotan seuraavaa: koerenkaat valmistetaan teräksistä 10 Cr-Mo 910, AISI 310, AISI 316 ja ehkä AISI 347, jotka altistetaan aina samanaikaisesti.

Edellä olevien lisäystenkin jälkeen korroosiosonditutkimus soveltuu paremmin vertailututkimukseksi valintatilanteessa "mikä tutkittavista teräksistä sopii parhaiten tulistinrakenteisiin" kuin antamaan objektiivista tietoa kyseisten terästen korroosionopeudesta pitkäaikaiskäytössä.

6.4 Tulokset Oy Keskuslaboratorio Ab:n tutkimuksista

KCL:n pitkäaikaissonditutkimuksissa Oy Wilh. Schauman Ab:n ja Veitsiluoto Oy:n laitoksilla saatiin hiiliteräksen St 35.8 suhteen Åbo Akademin tuloksia johdonmukaisempia tuloksia, kuvat 35 ja 36. Hiiliteräksen korroosionopeudella on selvä lämpötilariippuvuus lämpötilaan 550 °C asti.

KCL:n sondilla ei vaurion pelossa nostettu kuumimpien pisteiden lämpötilaa yhtä ylös kuin Åbo Akademin lyhytaikaissondeissa. Edellä on luvussa 4.6.2, Tertiääritulistimen alakäyrien lämpötilat, laskettu materiaalin korkeimmiksi lämpötiloiksi noin 530 °C. Näin KCL:n sondeisakin on tutkimuksen kannalta saavutettu riittävän korkea lämpötila.

Kuvissa 35 ja 36 korroosionopeuden asteikko on valittu logaritmiseksi, jolloin voidaan piirtää regressiosuora ja tutkia korroosionopeuden lämpötilakorrelaatiota. Kummassakin kuvassa havaitaan hiiliteräksen pisteiden pysyvän hyvin regressiosuoran tuntumassa ja lineaarisella asteikolla pisteistä muodostuu parabelin puolikas.

Oy Wilh. Schauman Ab:lla austeniittisen teräksen korroosionopeuspisteille saadaan laskettua kohtalainen regressiosuora, vaikka pistejoukon hajonta suoran ympärillä onkin hiiliteräksen pistejoukon hajontaa huomattavasti suurempi. Mikäli koerenkaitten lämpötilamittauksissa ei ole tehty virheitä, on hyvin vaikea selittää pisteiden 400 °C ja 410 °C korkeaa korroosiota (0,3 mm/a) suhteessa pisteiden 425 °C ja 475 °C alhaiseen korroosioon (0,05 mm/a). Vastaavasti samalla asteluvulla 530 °C korroosionopeuden arvoiksi on saatu sekä 0,9 mm/a että 1,4 mm/a.

Korroosiotekijät Veitsiluoto Oy:n kattilassa ovat Oy Metsä-Botnia Ab:n ja Oy Wilh. Schauman Ab:n tapauksista poikkeavat, sillä austeniittisen teräksen korroosiokäyttäytymiselle ei ole löydettävissä mitään lämpötilariippuvuutta, vrt. kuvan 36 laskeva regressiosuora ja pisteiden suuri hajonta. Lisäksi rikkiyhdisteiden, erityisesti rikkivedyn, pitoisuus savukaasuissa oli tutkituista kolmesta laitoksesta selvästi pienin. Näin austeniittisen teräksen korroosionopeus voikin olla niin alhainen, että lämpötilariippuvuus peittyy muiden häiriötekijöiden alle.

6.5 Korroosiotekijöitten yhteenveto

6.5.1 Lämpötila

Hiiliteräksellä St 35.8 esiintyy kaikilla laitoksilla selvä yhteys lämpötilan ja korroosionopeuden välillä. Parhaiten tämä on havaittavissa KCL:n pitkäaikaissondin tuloksista, kuvat 35 ja 36 sekä liitteet 9.3 ja 9.4.

Vastaava lämpötilariippuvuus on nähtävissä liitteessä 9.3 austeniittisella AISI 304 teräksellä lämpötilojen 450°C ja 530°C välillä. Ko. lämpötilavälillä korroosionopeus on kasvanut alkuarvosta $0,3\text{ mm/a}$ noin nelinkertaiseen loppuarvoon ja välipisteessä 490°C korroosionopeus on kaksinkertainen alkuarvoon nähden. Veitsiluoto Oy:llä ei austeniittisen teräksen korroosiokäyttäytymiselle ole löydettävissä lämpötilariippuvuutta.

Åbo Akademin tuloksien tarkastelussa tulistinosuhteiden muutokset eri kokeiden kohdalla vaikeuttavat lämpötilariippuvuuden todentamista.

Kuitenkin 8 tunnin koe Oy Wilh. Schauman Ab:lla (koe n:o 5) sekä St 35.8 että AISI 304 teräksillä lämpötiloissa 475°C , 525°C ja 570°C on tehty samanaikaisesti ja siinä on havaittavissa hiiliteräkselle, mutta ei austeniittiselle teräkselle lämpötilariippuvuus.

6.5.2 Savukaasu

Analysoinnissa rajoituttiin savukaasukomponentteihin O_2 , CO , SO_2 ja H_2S . Näin tutkittiin tulistinosuhteiden hapettavuutta/pelkistävyyttä ja rikin osuutta korroosiossa. Saatujen tulosten mukaan sondien AISI 304 teräs ei ole tutkimusaikana passivoitunut, koska savukaasut ovat ajoittain olleet voimakkaasti pelkistäviä.

Aktiivina säilyvä austeniittinen ruostumaton teräs on tunnetusti passivoitunutta huomommin korroosiota kestävä.

Tutkimuksessa ei löydetty savukaasun sisältämien rikkiyhdisteiden pitoisuudelle alarajaa, jonka alapuolella korroosion voitaisiin sanoa hidastuneen. Tälle voi olla kaksi selitystä, joko täyden korroosionopeuden mahdollistava rikkipitoisuus savukaasuissa on niin alhainen, että sitä ei saavutettu, tai teräksen pintaan kerrostuva suola akkumuloi rikkiä tasaten savukaasun rikkipitoisuuden vaihtelut.

Veitsiluoto Oy:llä ei kattilan savukaasuissa esiintynyt rikkivetyä kuin vasta harpan jälkeen. Rikkidioksidi ei korroosiotekijänä ole läheskään yhtä aggressiivinen kuin rikkivety ja tämä näkyy myös Veitsiluoto Oy:n tapauksessa austeniittisen ruostumattoman teräksen laskeneena korroosionopeutena.

Suolakerrostuman esiintyminen sulana tulistimien pinnalla tuo teräksen pinnalle hyvänä passiivikerroksen liuottimena tunnetun sulfidisulan, joka savukaasun rikkiyhdisteitä ennemmin tuhoaa austeniittisen teräksen passiivikalvon.

Veitsiluoto Oy:n kattilassa todettiin ultraäänimittauksissa 17.5.1983 austeniittiselle ruostumattomalle teräkselle syöpymisnopeuksia jopa 2 mm/a ja Cr-Mo teräkselle 2,5 mm/a. Ennen savukaasuanalyysijä laitoksella muutettiin kattilan ajotapaa ja kevästä 1983 ei austeniittisissä tulistimen alakäyrissä ole ollut merkittävää korroosiota.

Vertailun vuoksi mainittakoon, että Oy Wilh. Schauman Ab:lla korroosionopeus austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä ei ylitä 1,5 mm/a.



Kuva 37: Tertiääritulistimen alakäyrän halkileikkaus. /1/

Erityisesti alhaisilla keon lämpötiloilla natriumhöyryn ja kaasumaisen rikin yhdistyminen natriumsulfaatiksi voi olla vajavaista ja näin savukaasut sisältävät runsaasti rikkidioksidia. Jos kattilassa joudutaan käyttämään lisäpolttoaineena öljyä, niin sen sisältämä vanadiinitulistinteräksen pinnalla vanadiinioksidina katalysoi rikkidioksidin hapettumisen rikkiatrioksidiksi. Nuohouksen yhteydessä rikkiatrioksidi muuttuu rikkihapoksi.



Myös teräksen sulfidoituminen oksidoitumisen sijasta on eräs hyvin mahdollinen korroosiomekanismi. Esimerkiksi rautasulfidi kestää huokoisena yhdisteenä eroosiota huomattavasti rautaoksidia huonommin ja pelkistävässä olosuhteissa oksidin muodostuminen estyy, jolloin rikkiyhdisteet sulfidoivat teräksen. /25/

6.5.3 Tulistinkerrostumat

Åbo Akademin kokeissa seurattiin myös suolakerrostuman syntymistä korroosiosondin pintaan. Jo 8 tunnin kuluessa oli kerrostuma ehtinyt saavuttaa lopullisen tasapainopaksuutensa 6-7 mm. Tasapainotilassa sondin pinnalta haihtuu pois yhtä paljon suolaa, kuin sen pinnalle uutta kiinnittyy. Väriltään suolakerrostumat heti tulistinalueelta poistamisen jälkeen olivat voimakkaan punertavia, mikä viittaa polysulfidien esiintymiseen suolassa.

Taulukko 19: Oy Metsä-Botnia Ab, näyterenkaitten savukaasupuolen sisimmän osan koostumus p-%. /4/

NÄYTE	analysoitu määrä (mg)	pH	Na	K	Fe	Cr	Mn	Ni	CO ₃	SO ₄	Cl	Liukene-maton	Σ
<u>St 35.8</u>													
425/24	713	11,3	25,8	7,8	3,6	0,1	0,2	0,1	19,7	35,7	1,9	5,1	100,0
475/24	671	11,5	22,1	11,4	6,5	0,1	0,2	0,1	19,7	30,0	1,8	8,1	100,0
525/8	447	11,6	20,1	5,7	10,8	0,1	0,1	<0,1	22,0	17,3	0,6	23,3	100,0
525/24	157	11,0	12,8	7,2	14,0	<0,1	0,2	<0,1	14,9	31,4	1,7	17,8	100,0
570/24	255	11,1	16,9	6,6	13,6	<0,1	0,1	<0,1	18,6	29,0	0,7	14,5	100,0
<u>SIS 2333</u>													
425/24	291	11,5	24,4	8,2	3,5	0,3	0,2	0,3	23,8	25,6	2,6	11,1	100,0
475/24	356	11,8	19,5	8,9	2,7	0,9	0,2	0,6	23,6	17,9	1,7	24,0	100,0
525/8	101	10,4	10,3	3,2	0,6	<0,1	<0,1	0,2	8,8	60,5	1,3	15,1	100,0
525/24	288	11,6	30,0	4,8	9,0	<0,1	0,1	0,1	30,6	15,0	0,7	9,7	100,0
570/24	222	11,4	24,4	5,0	7,0	<0,1	0,1	0,1	24,1	30,1	0,9	7,3	100,0

Taulukko 20: Oy Wilh. Schauman Ab, näyterenkaitten savukaasupuolen kerrostuman sisimmän osan koostumus p-%. /5/

NÄYTE	analysoitu määrä (mg)	pH	Na	K	Fe	Cr	Ni	CO ₃	SO ₄	Cl	Liukene-maton	Σ
<u>St 35.8</u>												
425/24	193	10,4	16,4	6,9	10,7	<0,1	<0,1	17,1	17,8	0,9	30,0	100,0
475/24	387	10,8	31,9	10,4	11,1	<0,1	<0,1	29,0	9,7	1,6	6,1	100,0
525/8	186	10,8	24,2	6,3	10,7	<0,1	<0,1	21,0	20,8	0,9	15,9	100,0
525/24	182	10,3	13,6	6,2	23,4	<0,1	<0,1	18,1	24,0	1,6	12,9	100,0
570/8	494	10,9	25,9	7,2	15,2	<0,1	<0,1	24,5	8,5	1,5	17,0	100,0
<u>SIS 2333</u>												
425/24	187	11,1	18,1	4,4	22,8	1,2	2,1	9,6	20,0	0,4	21,4	100,0
475/24	193	10,7	24,7	7,4	7,4	0,3	0,7	26,0	20,1	1,2	12,2	100,0
525/8	111	10,6	15,3	3,8	13,5	1,4	1,2	18,8	29,7	1,0	15,3	100,0
525/24	406	11,1	17,0	4,0	27,1	0,8	1,0	17,5	9,2	0,7	22,7	100,0
570/8	194	10,6	23,5	5,3	7,6	0,4	0,5	26,3	20,0	1,4	15,0	100,0

Taulukkojen arvoista ei voi suoraan päätellä korroosionopeutta tietyssä kokeessa, sillä esimerkiksi Oy Wilh. Schauman Ab:n korroosiokokeissa metallien painoprosenttiosuudet savukaasupuolen kerrostumassa eivät ole seuranneet korroosionopeuden muutosta. Vertaa liitteeseen 9.2.

Kuitenkin voidaan todeta suolakerrostuman teräksen pintaa lähinnä olevan osan sisältävän runsaasti natriumin ja kaliumin rikkiyhdisteitä, mutta korroosiotekijänä merkittävän kloridin pitoisuuden olevan vähäisen.

Veitsiluoto Oy:n tutkimuksen yhteydessä KCL ei analysoinut sondin pintaan kertynyttä suolakerrostumaa. Liitteistä 1.1 - 1.3 nähdään kuitenkin polttoliipeän kloridipitoisuuden Veitsiluoto Oy:n Kemijärven soodakattilalla olevan noin kaksinkertainen Oy Wilh. Schauman Ab:n Pietarsaaren soodakattila 2:n arvoon nähden. Laskien molekyylisuhteena Cl/Na oli Veitsiluoto Oy:n arvo Oy Wilh. Schauman Ab:n arvoon verrattuna noin 2,5 kertainen.

Kloridin haitallisuudesta korroosiotekijänä on kirjoitettu edellä mm. luvuissa 2.5 Passivaatio, 2.7 Kuoppakorroosio ja 3.3.1 Kromi.

Voidaan ajatella, että austeniittisten ruostumattomien terästen kiihtynyt korroosio johtuu kloridien ja myös kaliumin vaikutuksista suolakerrostuman sulamispisteeseen. Kloridit ja kalium tulistinkerrostumiin rikastuessaan saavat osan kerrostumasta pysymään sulana, joten teräksen pinnalta liukenee suojaava oksidikerros helposti sulassa tilassa olevaan suolaan. /26/

Suolakerrostumissa voi vapautua myös kloorivetyä, HCl, kun rikin oksidit korvaavat kloridin kerrostuman kemiallisissa yhdisteissä. Korkeat teräksen pintalämpötilat tulistinalueella voivat kiihdyttää tätä reaktiota, jonka seurauksena teräksestä muodostuu rautaklorideja tai pysymättömiä klorideja. /26/

Korkea sulfidipitoisuus sondin suolakerrostumassa osoittaa näytteenotokohdassa vallinneen pelkistävät olosuhteet.

Polttoliipeän sisältämistä kemikaaleista natriumkloridi, kaliumkloridi ja kaliumhydroksidi ovat herkimmin haihtuvia ja siksi ne rikastuvat tulistinpinoille tiivistyviin ja kiinnittyviin kerrostumiin.

Taulukko 21: Näyterenkaitten suolakerrostuman keskimääräiset Na-, K- ja Cl-pitoisuudet sekä molekyylisuhteet K/K + Na ja Cl/Na. /4/ ja /5/

		Oy Metsä-Botnia Ab	Oy Wilh. Schauman Ab
Na	g/kg	206,3	210,6
K	"	68,8	61,9
Cl	"	13,9	11,2
K/K + Na	mol-%	16,4	14,7
Cl/Na	"	4,4	3,5

Verrattaessa taulukon 21 arvoja liitteiden 1.1 - 1.3 molekyylisuhteille K/K + Na ja Cl/Na laskettuihin arvoihin, huomataan kaliumin ja kloridin todellakin rikastuneen tulistinkerrostuman sisimpään osaan.

D.W. Reeve Toronton yliopistosta Kanadasta on tutkinut kaliumin ja kloridin rikastumista soodakattilan kemikaalikierrossa /27/. Verratesaan suljetun kierron laitosta Great Lakes Forest Products Ltd., Thunder Bay ja jotain sisämaassa sijaitsevaa laitosta hän havaitsi molekyylisuhteissa selvän rikastumistrendin.

Taulukko 22: Molekyylisuhteiden vertailu. /27/

laitos	K/K + Na mol-%		Cl/Na mol-%	
	poltto- lipeä	sähkösu- dinsuola	poltto- lipeä	sähkösu- dinsuola
Thunder Bay	2,1	4,3	17,2	31,2
sisämaan laitos	1,6	5,0	8,6	20,8

Nyt tutkimistamme kolmesta suomalaisesta laitoksesta saadut molekyyli-suhteet eivät yhtä selvästi osoita kaliumin ja kloridin rikastumista kemikaalikierron loppupäähän, mutta kylläkin selvän kaliumin kertymän lipeään.

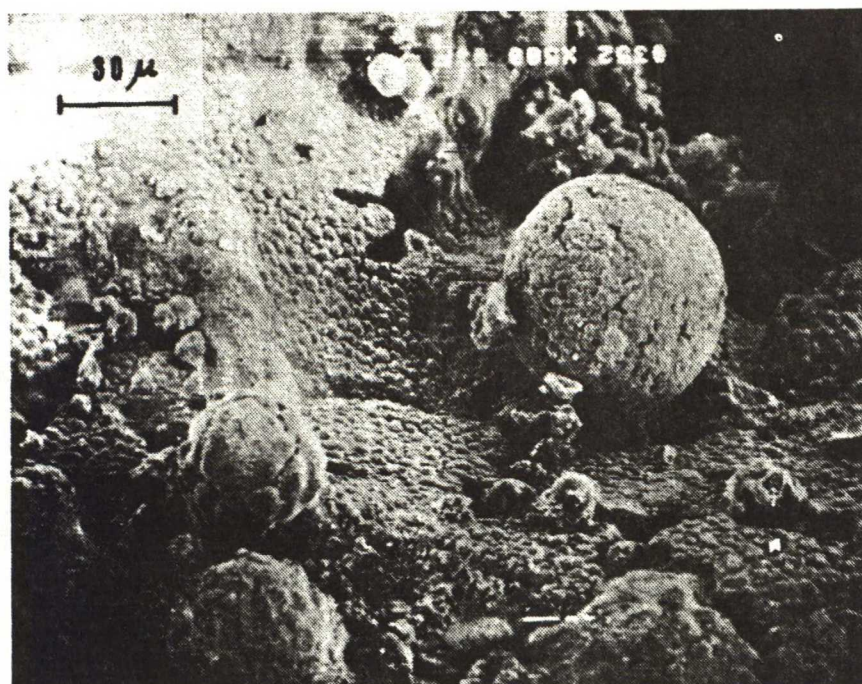
Taulukko 23: Molekyyli-suhteiden vertailu suomalaisissa laitoksissa.

laitos	K/K + Na mol-%		Cl/Na mol-%	
	poltto- lipeä	sähkösu- dinsuola	poltto- lipeä	sähkösu- dinsuola
Oy Metsä-Botnia Ab	9,2	12,6		
Oy Wilh.Schauman Ab	5,7	6,5	0,6	0,5
Veitsiluoto Oy	6,3	7,6	1,4	0,8

Taulukossa 23 on syytä huomata, että molekyyli-suhde Cl/Na Oy Wilh. Schauman Ab:lla ja Veitsiluoto Oy:llä on pienempi sähkösuotimilta otetuissa suolanäytteissä kuin polttolipeän näytteissä. Kuitenkin taulukon 21 mukaan korroosiosondin näyterenkaista analysoitu suolakerrostuma sisältää selvästi runsaammin sekä kaliumia että kloridia kuin polttolipeän tai sähkösuotimilta kerätyn suolan näytteet.

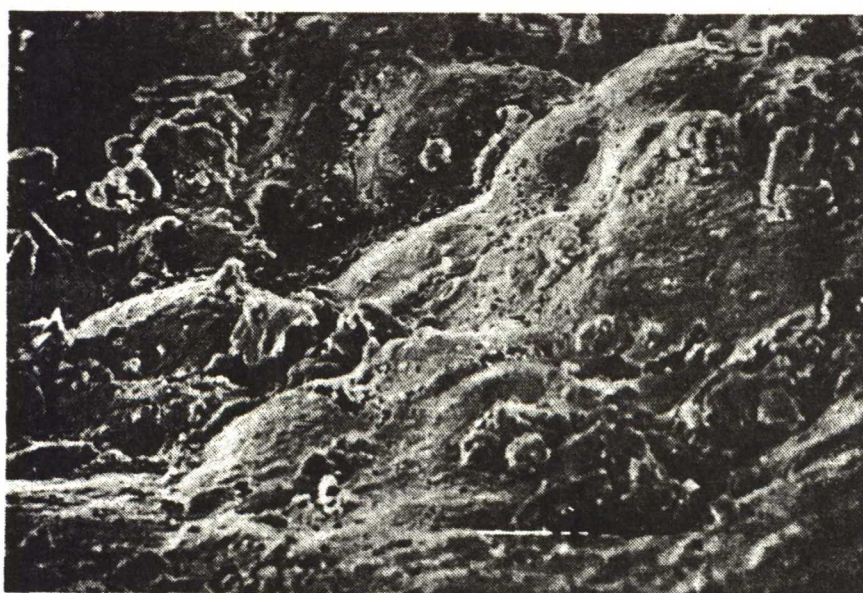
Kalium ja kloridi todennäköisesti diffundoituvat savukaasusta tulistinkerrostumiin ja nuohouksen seurauksena palautuvat takaisin kecoon. Tulistinkerrostumien kalium ja kloridi höyrystyvät lipeän polton yhteydessä ja tiivistyvät tulistinkerrostumiin. Kerrostumien pääasialliset rakennusaineet Na_2SO_4 ja NaCO_3 tulevat hiukkasina savukaasuvirtauksen mukana.

Savukaasun lämpötilasta riippuen SO_4 - ja CO_3 -hiukkaset tarttuvat tulistinputken pintaan vielä sulana ollessaan tai jo jähmetyttyään.



Kuva 38: SEM-kuva suolakerrostumasta. /28/

Kuvan mukaisista pallomaisista hiukkasista muodostuva suolakerrostuma on huokoista ja helposti kaasua läpäisevää, kuumemmissa olosuhteissa muodostuva kerrostuma on ohuempi, mutta tiiviimpi.



Kuva 39: SEM-kuva tiiviimmästä suolakerrostumasta. /28/

Tulistinkerrostuman paksuus on riippuvainen kerrostuman kemiallisesta kkoostumuksesta ja kerrostuman lämpötilasta. Molemmat vaikuttavat tulistinkerrostuman sulamiseen ja siten kerrostuman paksuuden tasapainotilaan.

D.W. Reeven tutkimuksissa /27/ osoitettiin kaliumin ja kloridin alentavan Na_2SO_4 ja Na_2CO_3 -seoksen sulamispistettä voimakkaasti. Heti muutaman mol-% Na_2Cl_2 lisäyksen jälkeen ensimmäinen sulamispiste laski lämpötilasta noin 850°C lämpötilaan noin 620°C ja korvattaessa 20 mol-% Na_2CO_3 vastaavalla määrällä K_2CO_3 laski sulamispiste edelleen lämpötilaan 518°C .

Suuri hydroksidimäärä ja polysulfidit vetävät sulamispisteen edelleen alueelle $300\ldots 400^\circ\text{C}$.

Suomessa yleisesti käytettävät tulistetun höyryn arvot, noin 80 bar ja 480°C , johtavat tulistinalueella helposti materiaalinlämpötiloihin, jotka estävät kiinteänä säilyvän suolakerrostuman muodostumisen varsinkin tertiääritulistimen alakäyrien pinnalle.

Luvussa 4 lasketut materiaalinlämpötilat laitosten eri kuormitusasteilla ylittävät kuumimmilla käyrillä edellä esitetyn lämpötilan 518°C . Tutkimuksen yhteydessä ei kuitenkaan määritelty sondin suolakerrostuman sulamispistettä. 5 mol-% NaCl pitoisuudella on D.W. Reeve saanut edellä esitetylle seokselle ensimmäiseksi sulamispisteeksi lämpötilan 580°C ja näyterenkailta tavattu kloridin molekyyllisuhde on noin 4 %.

7. YHTEENVETO

Soodakattilan tulistinalueen korroosio-ongelmat ovat viime vuosina tulleet kärjistetyksi esille, koska myös austeniittisten alakäyrien on eräissä tapauksissa todettu kärsivän korroosiosta lähes hiiliterästen lailla. Pahimmillaan tertiääritulistimien alakäyrien on todettu syöpyvän jopa 2 mm vuodessa.

Tämä tutkimus on selvittänyt tulistinolosuhteita neljällä tavalla:

1. Näytteenotto ja kemikaalien analysointi kautta koko lipeäkierron.
2. Savukaasunäytteenotto ilmajäähdytteisellä imusondilla tertiääritulistimien kohdalta ja H_2S , SO_2 , O_2 sekä palamattomien kaasujen pitoisuuksien määrittäminen.
3. Lämpötilamittaukset kattilasta.
4. Korroosiosonditutkimukset sekä lyhytaikaisilla 8 ja 24 tunnin sondeilla että noin 50 tunnin altistusajan sondilla.

Korroosion soodakattilan tulistimissa voidaan olettaa johtuvan seuraavista syistä:

1. Voimakkaasti hapettavasta redusoivaan vaihtelevat savukaasut, joissa Veitsiluoto Oy:tä lukuunottamatta rikkivedyn ja rikkidioksidin tasot olivat hyvin korkeat. Erikoisesti savukaasujen suuri vaihtelualue 8 %:n happipitoisuudesta vastaavaan palamattomien pitoisuuteen CO :na laskettuna on huono austeniittisen teräksen passivoitumisen kannalta.
2. Korkeat materiaalin pintalämpötilat. Tulistinputkien alimpien alakäyrien pintalämpötiloja ei ole voitu mitata, mutta laskennallisesti päädytään lämpötiloihin noin $530^{\circ}C$ tutkituilla kattiloilla riippumatta höyrykuormasta. Tertiääritulistimilta mitattiin kuitenkin höyryn lämpötiloja useammasta pisteestä ja höyryn kokoojatukilla höyryn lämpötilat vaihtelivat välillä $519^{\circ}C$ ja $426^{\circ}C$, yleisesti kuumimmat arvot olivat tulistimien laidoilla. Suuri lämpötilaepäsymmetrisyys tulistimissa voi johtua höyrypuolen virtausvastuksien eroista eri tulistinputkien kesken.

3. Tulistimien suolakerrostumat. Suolakerrostuma suojaa metallia korroosiolta, mikäli se on riittävän tiivis, eikä sisällä korrodoivia kemikaaleja. Na_2SO_4 ja Na_2CO_3 muodostavat tiiviin ja suojaavan kerrostuman tulistinputken pinnalle, tämän sulamispiste on noin 820°C . Na_2SO_4 ei ole täysin inerttiä, vaan lämpötila-alueella $514\ldots 700^\circ\text{C}$ se hajoaa kaliumsulfaatin ja ferro-oksidin kautta rautasulfidiksi. Epäpuhtaudet ja esimerkiksi kalium ja rikki, myös Na_2S ja NaCl , laskevat seoksen sulamispistettä, jolloin teräksen pinnalla saattaa olla suolasula, joka pesee pois passivaatiokalvon ja suojaavat oksidit. Ns. carry-over eli osittain palamattomien lipeäpisaroiden kulkeutuminen tulistimille muodostaa huokoisen ja hyvin kaasuja läpäisevän kerrostuman. Carry-over on runsaasti hiiltä sisältävänä lisäksi voimakkaan pelkistävä.

Tutkimuksessa selvitettiin myös austeniittisen ruostumattoman teräksen, laatu AISI 304, korroosionkestävyyttä tulistinolosuhteissa verrattuna hiiliteräkseen St 35.8. Tulosten mukaan tämä austeniittinen teräslaatu, varsinkin lämpötiloilla 525°C ja 570°C , syöpyi odotettua voimakkaammin.

Mielenkiintoista olisi vertailla vastaavilla menetelmillä austeniittisiä teräslaatuja AISI 310, AISI 316 ja Incoloy 800, joiden pitäisi kestää myös redusoivassa ympäristössä tai kloridipitoisessa ympäristössä, kuten Incoloy 800. Erityisesti molybdeeniseosteinen AISI 316 vaikuttaa mielenkiintoiselta.

Soodakattiloilla kloridin aiheuttama jännityskorroosioriski höyrypuolella on saanut putkistovalmistajat esittämään compound-putkien käyttöä myös tulistimissa. Erityisesti austeniittisilla teräksillä kloridi aiheuttaa jännityskorroosiota, jonka takia compound-putken sisämaterialiksi on ehdotettu niukkaseosteisia Cr-Mo-teräksiä.

Ennen compound-putken käyttöönottoa on kuitenkin löydettävä putken pintamateriaaliksi sopiva tulistinolosuhteissa kestävä austeniittinen teräs. Ongelma voidaan myös välttää estämällä kloridien tai natriumhydroksidin pääsy höyryn joukkoon.

Suurissa, 1500 tds/d, kattiloissa osa korroosiotekijöistä aiheutuu huonosta lipeän poltosta ja erityisesti riittämättömistä sekundääri- ja tertiääri-ilmojen määristä. Savukaasujen heikko sekoittuminen tulipesässä aiheuttaa voimakkaasti vaihtelevat hapen ja palamattomien savukaasukomponenttien pitoisuudet sekä rikkiemissioissa siirtymän rikki-dioksidista rikkivetyyn.

Veitsiluoto Oy:n kapasiteetiltaan 870 tds/d kattilalla palaminen oli parhaiten hallinnassa. Tämä näkyy savukaasujen happipitoisuuden tasaisuudessa sekä rikkivedyn puuttumisena tulipesän savukaasuanalyyseistä.

Todennäköisesti korroosiosyynä Oy Metsä-Botnia Ab:n ja Oy Wilh. Schau-man Ab:n kattiloilla on teräksen sulfidoituminen austeniittisilla teräksillä. Tätä pahentaa rikkiyhdisteiden akkumuloituminen tulistinkerrostumiin.

Toinen mahdollinen korroosiomekanismi on kaliumin ja kloridien aiheuttama suolan sulamispisteen aleneminen, jonka seurauksena suolakorroosumissa korkeiden höyryn lämpötilojen aikana ollut sula esti teräksen passivoitumisen.

Mittausajankohtana Veitsiluoto Oy:n kattilalla korroosio-ongelmat oli jo ohitettu eikä voimakasta korroosiota ole enää esiintynyt.

Korroosiotekijöitten määrittästä tämän tutkimuksen piiriin kuuluvissa kattiloissa vaikeuttaa korroosiosondikokeiden ja savukaasuanalyysien huono ajallinen koordinaatio. Vain yhden 8 tunnin korroosiosondin lähes koko (7 tuntia) altistusaika on katettu savukaasuanalyyseillä. Muuten savukaasuanalyysit kattavat vain kolmasosan tai vähemmän korroosiosondin altistusajasta.

Tutkimuksen tulokset ovat hyvin kattilakohtaisia ja yleisien johtopäätösten tekemistä niiden perusteella on syytä varoa. Yleisohjeena korroosio-ongelmiin austeniittisten alakäyrien kanssa voi kuitenkin ehdottaa höyryn lämpötilojen laskemista 20...30 °C ja höyryn lämpötilajakauman seuraamista tulistimilla paikallisten huippujen välttämiseksi, mikäli pelkistävien savukaasujen esiintymistä ei voida estää.

8. LÄHDELUETTELO

1. Jaakkola A., Austenitic Superheater
Tube Bends in Recovery Boilers.
Ekono Oy. Espoo 1982. Ei julkaistu.
2. Auerkari P., Voimalaitosten kuumien osien elinikä.
Voimalaitosten ja prosessiteollisuuden komponenttien jäljellä oleva elinikä, seminaari 7.9.1983.
VTT Metallilaboratorio.
3. Miekko-oja H.M., Metalliooppi IV painos.
Kustannusosakeyhtiö Otava. Helsinki 1965
4. Hupa M., Backman R., Hindström R., Austeniittisten tulistimien korroosio soodakattiloissa I.
Tutkimus Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskisten soodakattilalla.
Åbo Akademi. Turku 1983. Ei julkaistu.
5. Hupa M., Backman R., Hindström R., Austeniittisten tulistimien korroosio soodakattiloissa II.
Tutkimus Oy Wilh. Schauman Ab, Pietarsaaren soodakattilalla.
Åbo Akademi. Turku 1983. Ei julkaistu.
6. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 3
Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals.
American Society for Metals. Metals Park Ohio.
7. Insko 46-79, Kunnossapito ja korroosio,
Kemppainen J., Syöpymistä kestävien terästen korroosio.
Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus. Helsinki 1979.

8. Guttman V., Merz M., Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures,
Feld U., Rahmel A., Schmidt M., Schorr M.,
Investigations on the interactions between creep and corrosion of nickel base alloys in sulphate melts.
Applied Science Publishers Ltd. London 1981.
9. Ahlers P.E., Oy Keskuslaboratorio Ab.
Yksityisiä keskusteluja .
10. Nashchokin V.V., Engineering thermodynamics and heat transfer. MIR Publishers. Moscow 1979.
11. Wood W.D., Deem H.W., Lucks C.F.,
Thermal Radiative Properties.
Plenum Press, Plenum Publishing Corporation. New York 1964.
12. Tekniikan käsikirja 1. osa, 8. painos
Ryti H., Lämmön ja aineen siirtyminen
K.J. Gummerus Oy. Jyväskylä 1980.
13. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S.,
Heat transfer. MIR Publishers. Moscow 1977.
14. VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter fuer den Wärmeuebergang.
VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). 3. Auflage. VDI-Verlag. Duesseldorf 1977.
15. Schmidt E., Properties of Water and Steam in SI-units.
Springer-Verlag. Heidelberg 1969.
16. Tekniikan käsikirja 5. osa, 8. painos.
Ryti H., Stationäärinen lämmön siirtyminen.
K.J. Gummerus Oy. Jyväskylä 1980.
17. Ledinegg M., Dampferzeugung, Dampfkessel,
Feuerungen einschliesslich Atomreaktoren. Zweite Auflage.
Springer-Verlag. Wien 1966.

18. Tekniikan käsikirja 2. osa, 8. painos.
Ryti H., Termodynamiikka
G.J. Gummerus Oy. Jyväskylä 1980.
19. Keinänen P., Tutkimus soodakattiloiden lämpöteknisistä
ja rakenteellisista ominaisuuksista.
Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu 1971.
20. Puusta paperiin, opetusmoniste voimalaitoskäyttäjille,
Lipeäosastot, soodakattila. M-412.
Metsäteollisuuden työnantajaliitto. Joensuu 1980.
21. Hupa M., Backman R., Hyöty P., Investigation of Fireside
Deposition and Corrosion in Sulphate and Sodium Sulphite
Recovery Boilers.
Black Liquor Recovery Boiler Symposium 1982. Helsinki.
22. Wallén G., Savukaasujen lämpötilajakauman laskeminen sooda-
kattilan tulistinalueella mallikokeiden perusteella.
TKK Höyry- ja kaasudynamiikan laboratorio, Raportti L1/84.
Espoo 1984. Luottamuksellinen.
23. Ahlers P.E., Oy Wilh. Schauman Ab:n korroosiotutkimuksia
koskeva tuloksetraportti.
Oy Keskuslaboratorio Ab.
Espoo 1983. Ei julkaistu.
24. Ahlers P.E., Veitsiluoto Oy:n korroosiotutkimuksia koskeva
tuloksetraportti.
Oy Keskuslaboratorio Ab.
Espoo 1983. Ei julkaistu.

25. Morin C.R., Slater J.E., Corrosion problems in power generation equipment, individual case histories.
Third International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry. Atlanta 1980.
26. Plumley A.L., Rocznik W.R., Lefebvre B.E., Recovery Unit Superheater Wastage, Control, Progress Report II.
Black Liquor Recovery Boiler Symposium 1982. Helsinki 1982.
27. Reeve D.W., Tran H.N., Barham D., Superheater fireside deposits and corrosion in kraft recovery boilers.
Tappi May 1981 Vol. 64, No. 5.
28. Reeve D.W., Tran H.N., Barham D., Formation of kraft recovery boiler superheater fireside deposits.
Pulp & Paper Canada January 1983 Vol. 84, No. 1.
29. Ahlers P.E., A progress report on a laboratory investigation of corrosion in black liquor recovery boilers.
Investigation of Alloyed Steels for Use in Black Liquor Recovery Boilers. Report 1.
Korrosionsinstitutet. Tukholma 1971.
30. Reid W.T., External Corrosion and Deposits, Boilers and Gas Turbines.
American Elsevier Publishing Co. Inc. New York 1971.

jakson keskiarvot	Laihalipeä	Jätehappo	Viherialipeä sarja A	Viherialipeä sarja B	Vahvalipeä	Polttolipeä	Suola kattilaputk. + eko	sähkösodin linja 1	sähkösodin linja 2	suolanäyte tulistimista
kuiva-ainepit. %					62,3	62,7				
tiheys kg/dm ³	1,003	1,526	1,192	1,180	1,373	1,387				
viskositeetti					133	97				
Na g/kg	2,8	64,9	82,2	77,1	117,0	118,0	301,0	287,0	288,0	297,0
K "	0,4	0,07	12,2	11,6	18,5	20,3	62,0	71,0	70,0	55,0
Ca "	0,1	1,0	1,5	1,4	2,3	2,2	5,5	5,2	5,3	6,2
Fe "	0,001		0,01	0,01	0,05	0,03	0,04	0,06	0,06	
kok.S "	2,9		18,0	22,4						
SO ₄ "		444,3	5,0	2,8			578,0	636,0	629,0	563,0
H ₂ SO ₄ "		319,8								
reduktio %			92	96						
sulfiditeetti "			38,6							
kloridi g/kg		0,5								
kloraatti "		1,4								
pH							10,8	8,7	8,6	10,8
K/K+Na mol%	7,8	0,06	8,0	8,1	8,5	9,2	10,8	12,7	12,5	9,8

Oy Wilh. Schauman Ab Lipeän ja suolan laboratorioanalyysit: jakso 25.5. - 3.6.1983

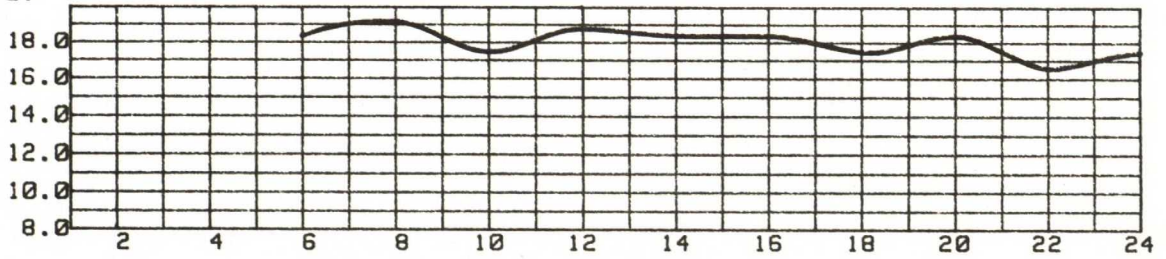
jakson keskiarvot	laihalipeä	laihamusta- lipesä 1	laihamusta- lipesä 2	Na ₂ SO ₄ -liuos	viherlipesä	Make-up suola	Vahvalipesä	Polttolipesä	Suola kattilaputk. + eko	suolanäyte sähkösuodin
kuiva-ainepit. %										
tiheys kg/dm ³	1,042	1,076	1,095	1,167	1,171		62,3	63,0		
viskositeetti							1,355	1,363		
Na g/kg	22,0	25,3	29,0	60,2	73,4	308,3	139,0	114,0	327,7	287,0
K "	1,6	2,0	2,4	1,5	5,6	16,0	10,8	11,8	34,0	34,2
Ca "	0,06	0,04	0,04	0,04	0,1	2,8	0,23	0,18		0,3
Fe "	0,003	0,02	0,02	0,02	0,01	0,85	0,12	0,18	0,26	0,5
kok.S "	1,0	1,0	1,3		3,7					
SO ₄ "	3,1	3,1	3,8	57,8	11,0	650,7			636,1	657,9
reduktio %					91,5					
kloridi g/kg	0,32	0,34	0,35	1,5	0,7	5,0	0,95	1,12	3,12	2,22
pH						8,1			10,6	9,2
K/K+Na mol%	4,0	4,4	4,6	1,4	4,3	3,0	4,4	5,7	5,8	6,5
Cl/Na "	0,9	0,9	0,8	1,6	0,6	1,0	0,44	0,6	0,6	0,5

Veitsiluoto Oy Lipeän ja suolan laboratorioanalyysit: jakso 5.9. - 9.9.1983

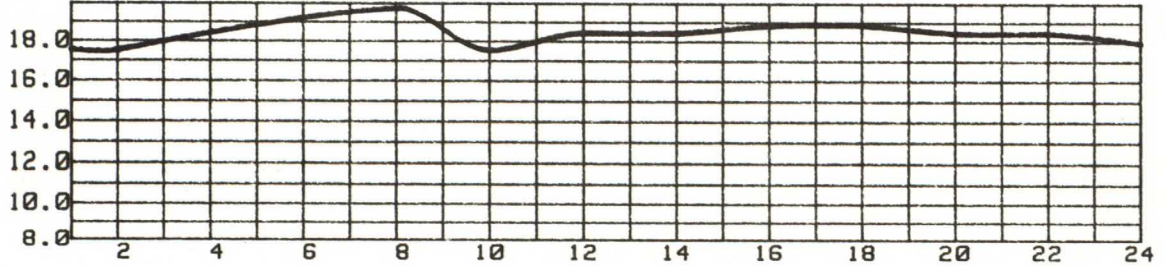
jakson keskiarvot	laihalipeä	valkolipeä	viherialipeä	mustalipeä ennen harppaa	mustalipeä harpan jälkeen	polttolipeä	Suola kattilaputk. alta	Suola ekon alta	Suola sähkösuoti- mitta
kuiva-ainepit. %				52,3	63,2	63,2			
tiheys kg/dm ³	1,025		1,163	1,281	1,335	1,322		334,4	316,7
Na g/kg	13,9		72,3	93,9	109,9	111,2	296,4	40,0	44,2
K "	1,2		6,0	10,1	11,9	12,7	36,7	11,4	11,9
Ca "	0,31		1,8	4,4	4,8	4,8	15,2		
Fe "									
kok.S "									
SO ₄ "	4,1		6,2				718,6	754,0	766,1
H ₂ SO ₄ "									
kloridi "	0,22		1,3	2,0	2,4	2,4	3,3	1,4	3,7
reduktio %		95,0	90,0						
sulfiditeetti "		32,7							
pH							10,4	10,0	9,3
K/K+Na mol%	4,8		4,6	5,9	6,0	6,3	6,8	6,6	7,6
Cl/Na "	1,0		1,2	1,4	1,4	1,4	0,7	0,3	0,8

Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s

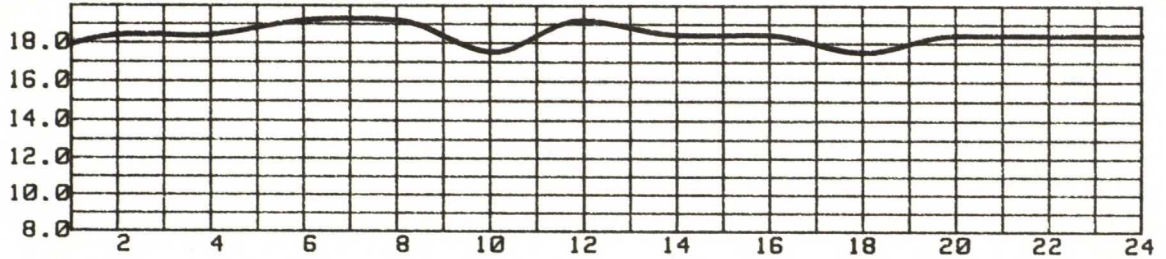
28.2.



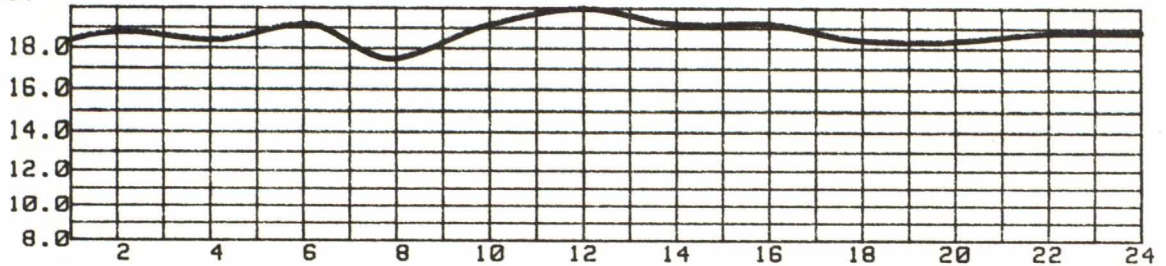
1.3.



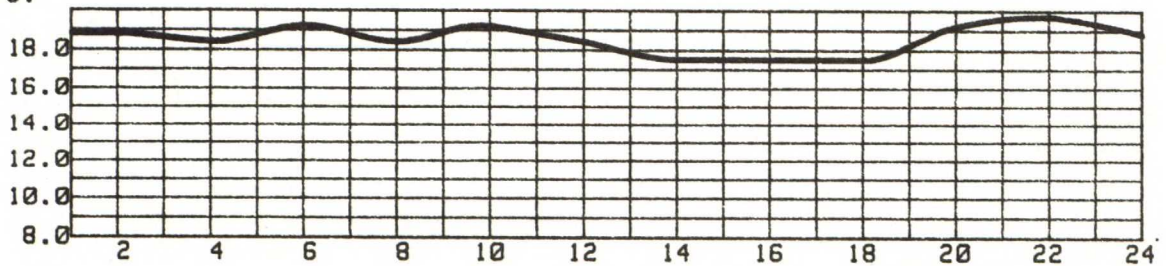
2.3.



3.3.



4.3.



kellonaika

Oy METSÄ-BOTNIA Ab

Kuormitustasot laskettu savukaasuanalyysien suoritusajalle.

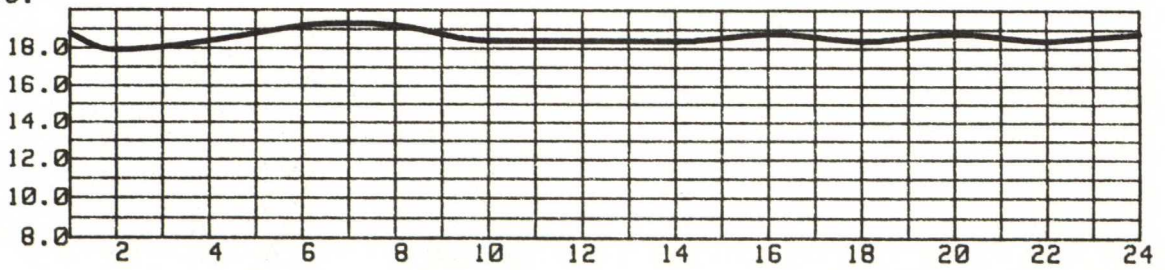
Päivämäärä asteikon vasemmassa yläkulmassa.

Kuiva-ainevirtausta laskettaessa on käytetty laboratorion

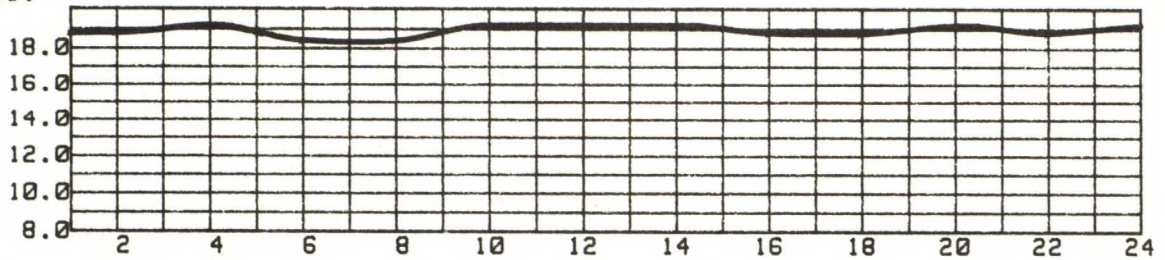
kuiva-aineanalyysien tuloksia.

Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s

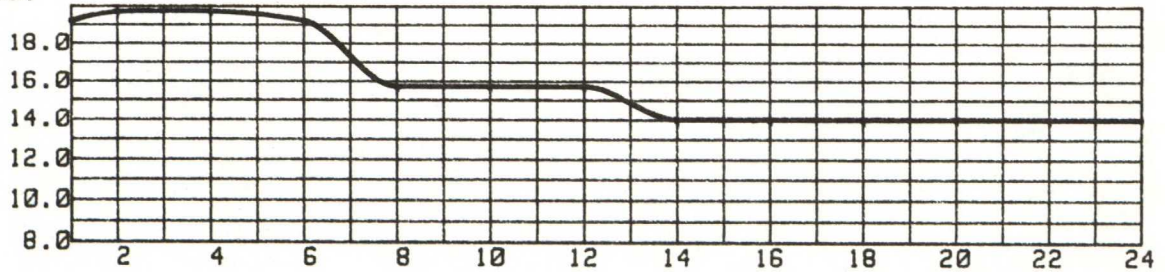
5.3.



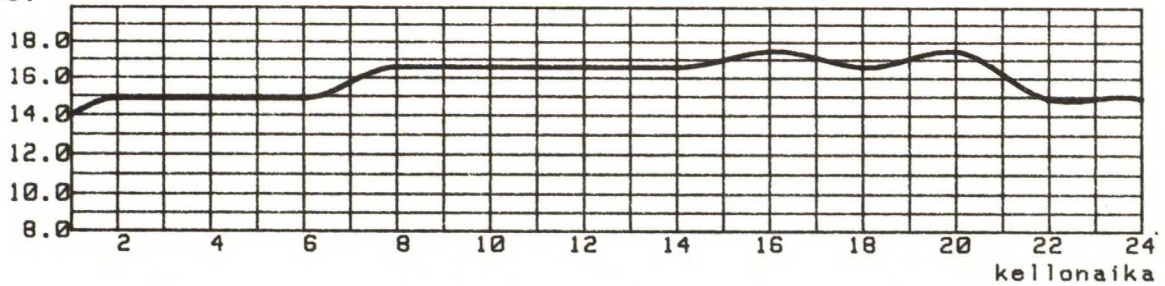
6.3.



7.3.



8.3.



Oy METSÄ-BOTNIA Ab

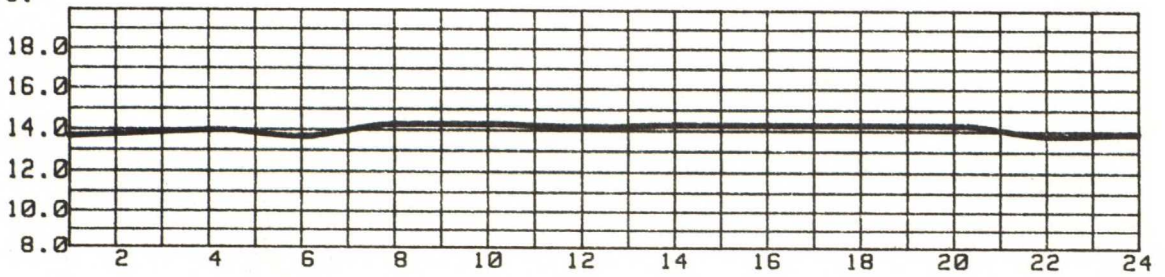
Kuormitustasot laskettu savukaasuanalyysien suoritusajalle.

Päivämäärä asteikon vasemmassa yläkulmassa.

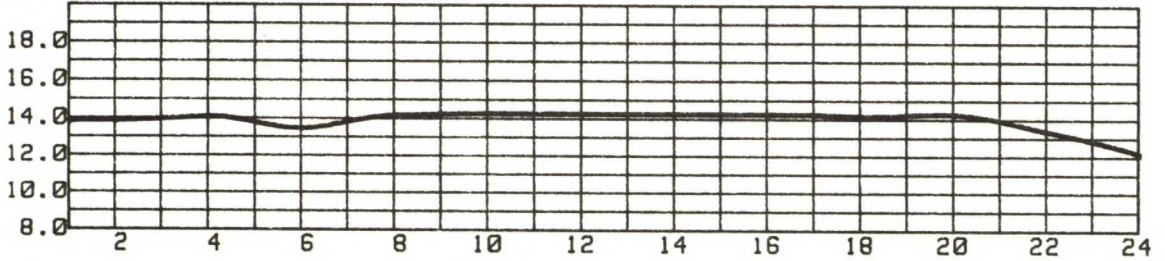
Kuiva-ainevirtausta laskettaessa on käytetty laboratorion kuiva-aineanalyysien tuloksia.

Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s

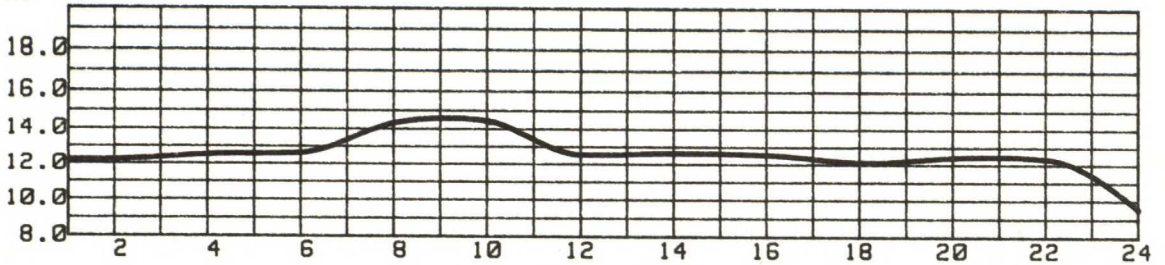
25.5.



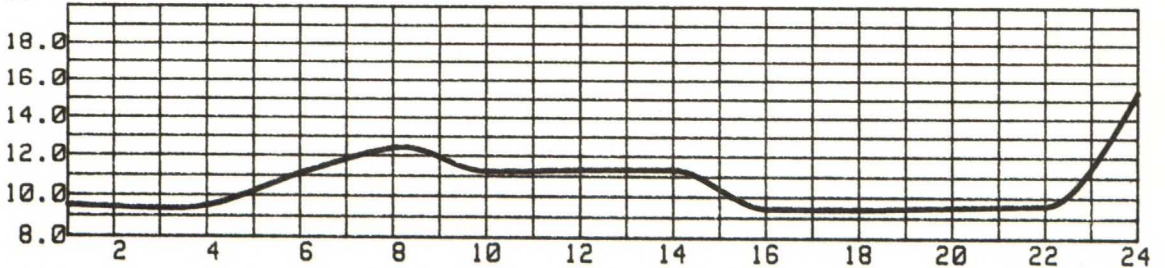
26.5.



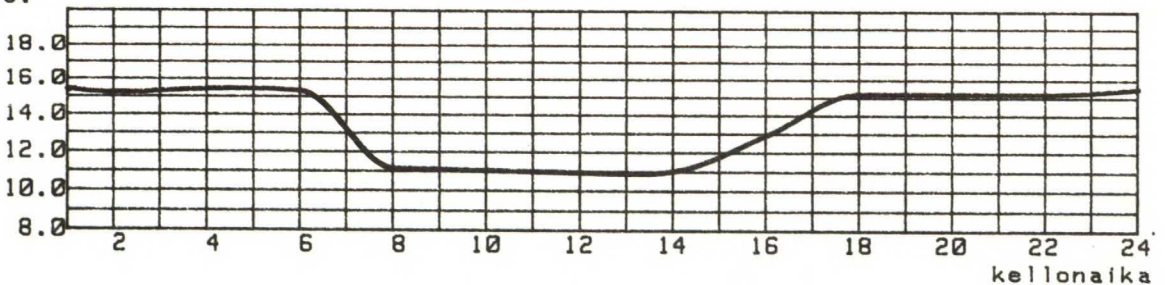
27.5.



28.5.



29.5.



Oy WILH. SCHAUMAN Ab

Kuormitustasot laskettu savukaasuanalyysien suoritusajalle.

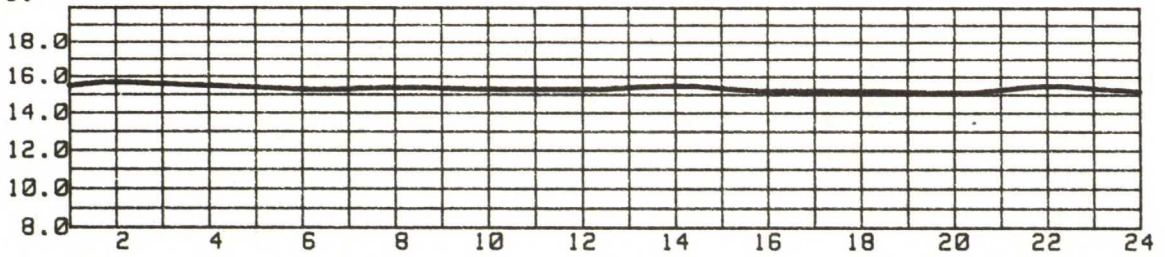
Päivämäärä asteikon vasemmassa yläkulmassa.

Kuiva-ainevirtausta laskettaessa on käytetty laboratorion

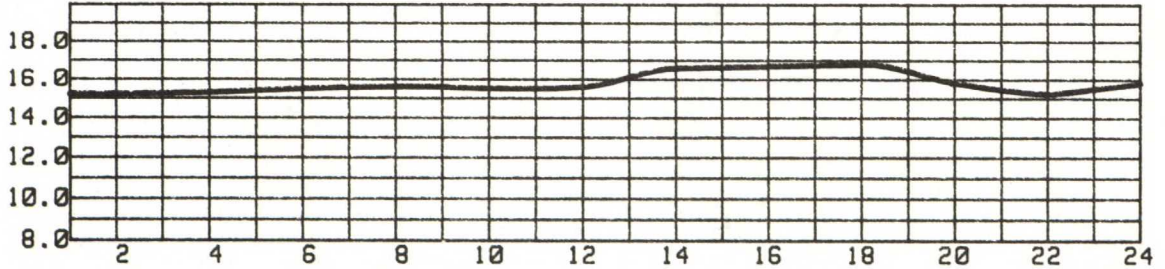
kuiva-aineanalyysien tuloksia.

Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s

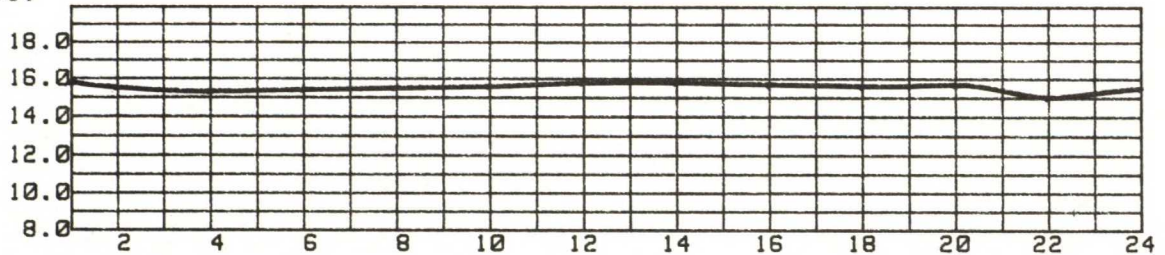
30.5.



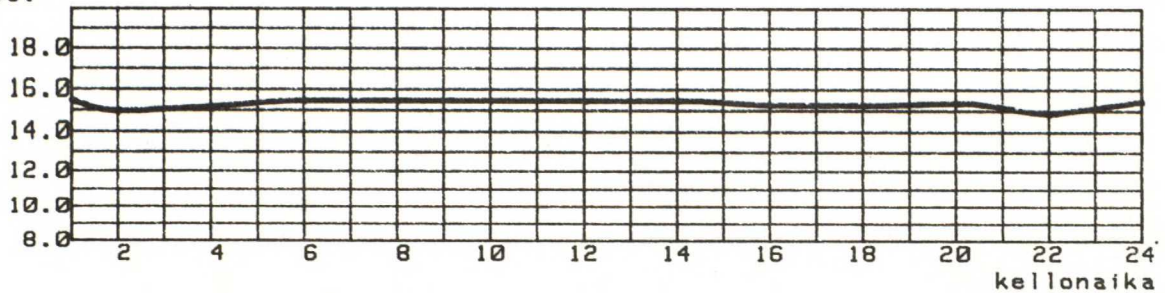
31.5.



1.6.



2.6.



Oy WILH. SCHAUMAN Ab

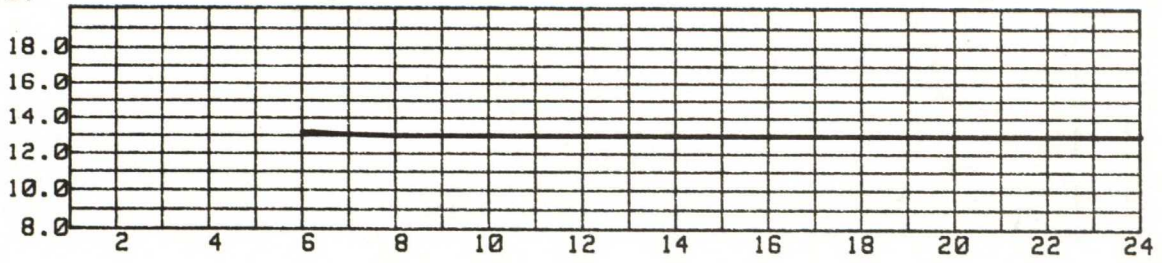
Kuormitustasot laskettu savukaasuanalyysien suoritusajalle.

Päivämäärä asteikon vasemmassa yläkulmassa.

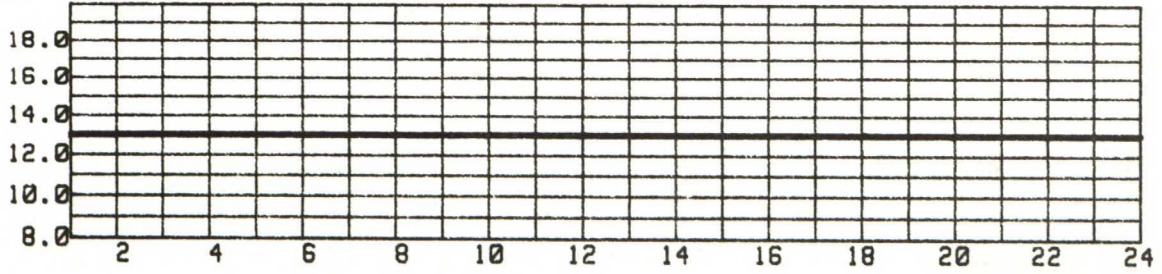
Kuiva-ainevirtausta laskettaessa on käytetty laboratorion kuiva-aineanalyysien tuloksia.

Kattilan kuormitustaso lipeän kuiva-aineena kg k.a./s

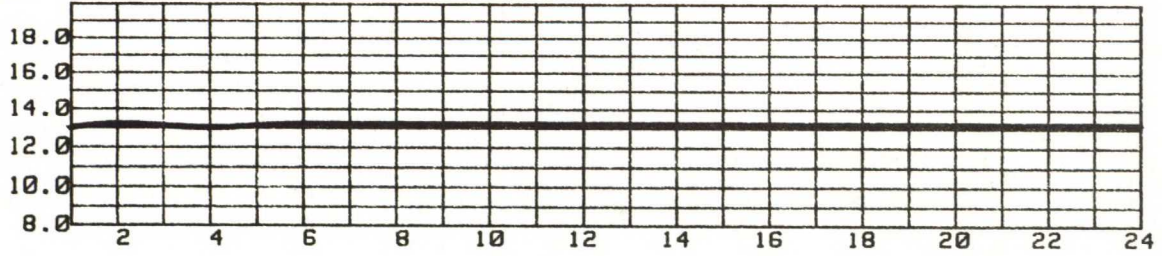
5.9.



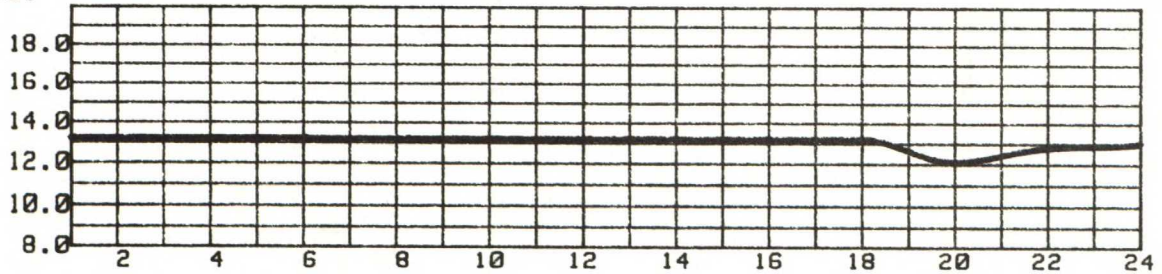
6.9.



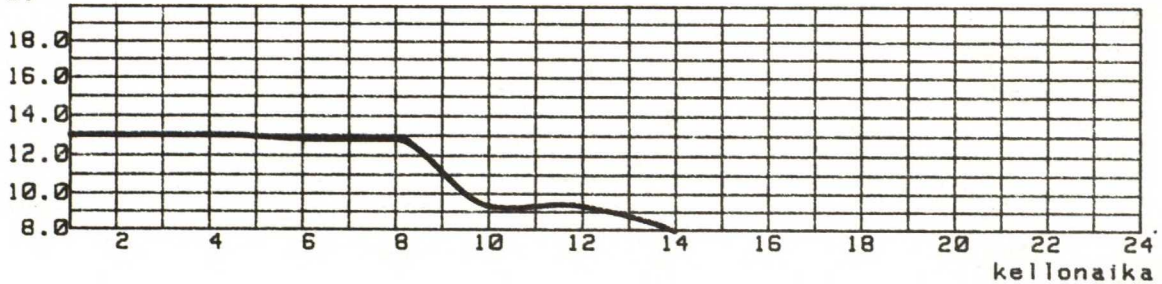
7.9.



8.9.



9.9.

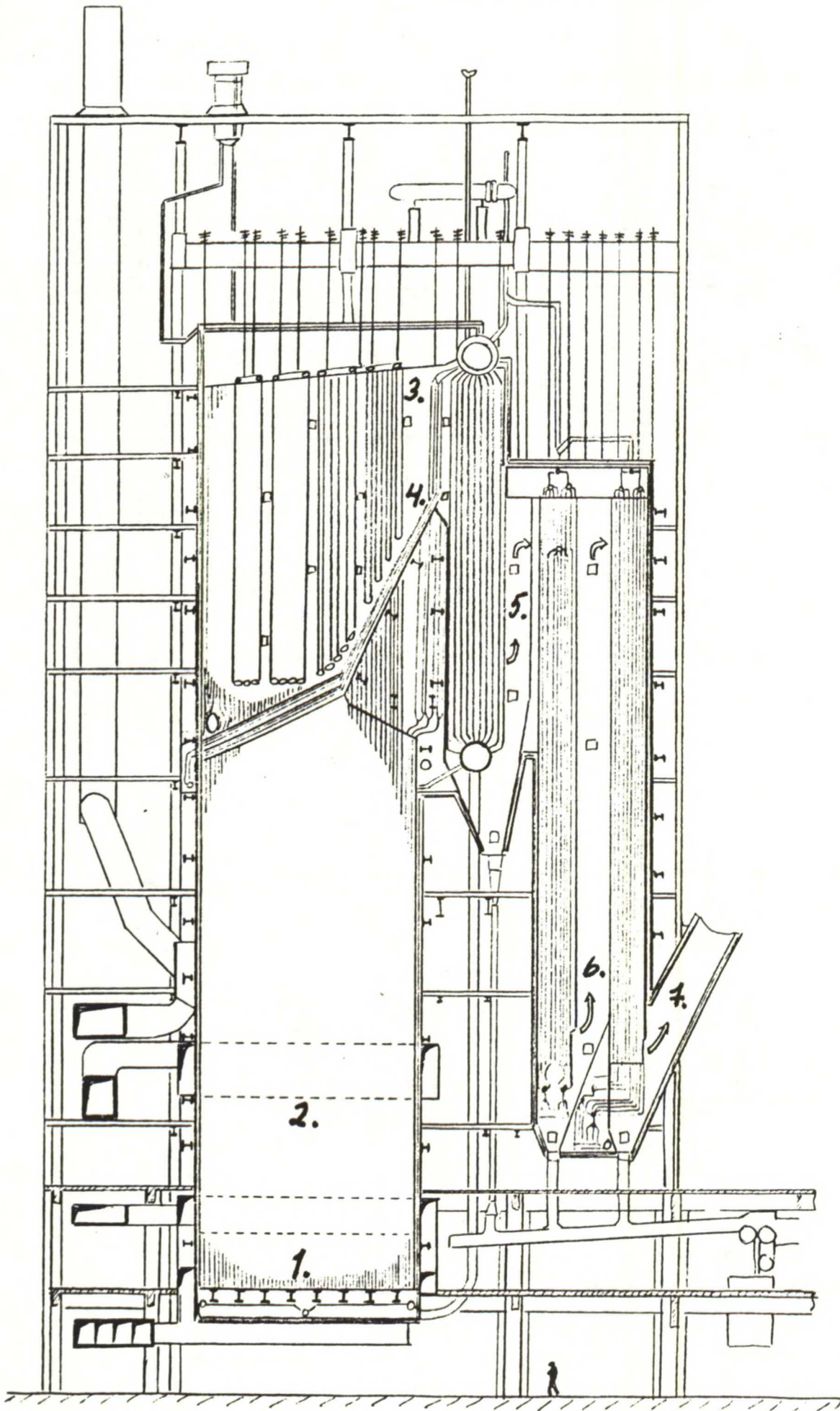


VEITSILUOTO Oy

Kuormitustasot laskettu savukaasuanalyysien suoritusajalle.

Päivämäärä asteikon vasemmassa yläkulmassa.

Kuiva-ainevirtausta laskettaessa on käytetty laboratorion kuiva-aineanalyysien tuloksia.

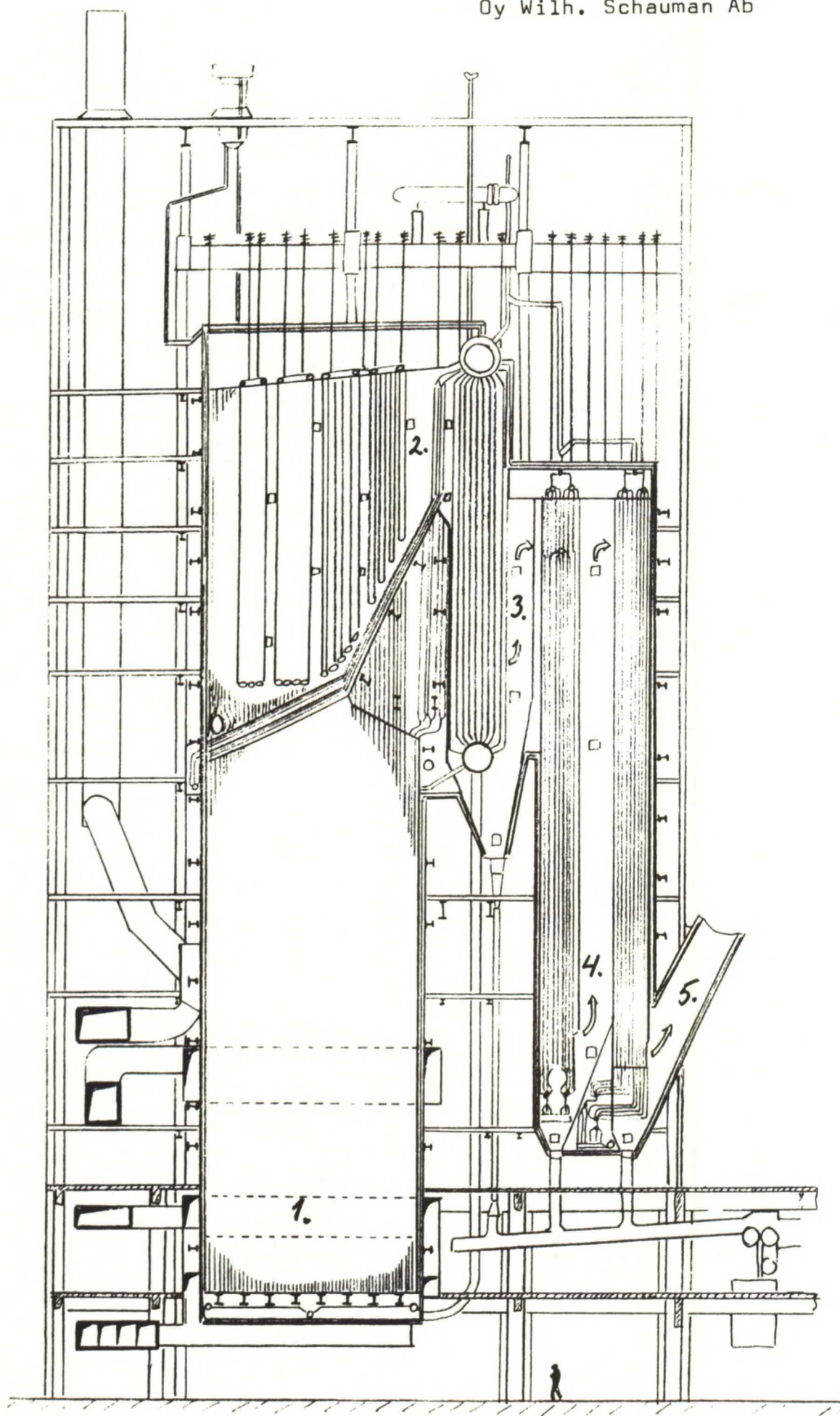


AHLSTRÖM

Recovery Unit 17.5 kgds/s

Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen

Mittaus- kohta	28.2.	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	5.3.	6.3.	\bar{x}	
1.	978+16	995+32	1010+36	1001+44	992+42	987+40	995+35	994+39	Keko
2. etu	967+1	966+1	966+1	967+1	966+1	966+1	967+1	966+1	Kaasutila
oik.	956+2	955+1	955+1	956+2	957+2	956+1	957+1	956+1	
3. vas.	516+31	521+12	529+10	515+22	511+16	509+12	517+10	517+19	Tulisti- mien jäl- keen ylä
oik.	525+14	527+18	549+23	556+20	563+22	547+10	548+8	545+19	
4. vas.	552+32	569+23	585+26	553+35	562+30	558+30	573+29	565+32	Tulisti- mien jäl- keen ala
oik.	513+22	530+23	530+30	533+23	548+17	554+24	558+14	538+24	
5. vas.	340+5	327+5	328+4	313+10	291+10	280+0	284+7	309+7	Keittoput- ken jälk.
oik.	391+9	389+8	396+12	405+7	403+12	397+6	402+7	398+10	
6. vas.	235+5	236+5	237+7	235+10	234+5	235+5	232+4	235+7	Eko 2. jälkeen
oik.	209+3	209+3	210+0	211+3	210+0	210+0	210+0	210+2	
7. vas.	171+3	173+2	172+3	174+2	174+1	173+2	172+2	173+2	Eko 1. jälkeen
oik.	139+2	140+2	140+3	143+4	143+2	140+3	140+2	141+3	
Lämpötila piipussa	153+2	152+1	151+4	155+1	154+2	152+1	152+1	153+2	
Vahvalipeä l/s	20.65	21.08	21.08	21.54	21.21	21.25	21.67	21.21	
kg k.a./s	17.8	18.3	18.0	18.3	18.0	18.1	18.5	18.1+0.2	
k.a. pit.%	63.0	63.3	62.3	61.9	61.8	62.3	62.3		
Kuormitus- aste	102	105	103	105	103	104	106	104+1	

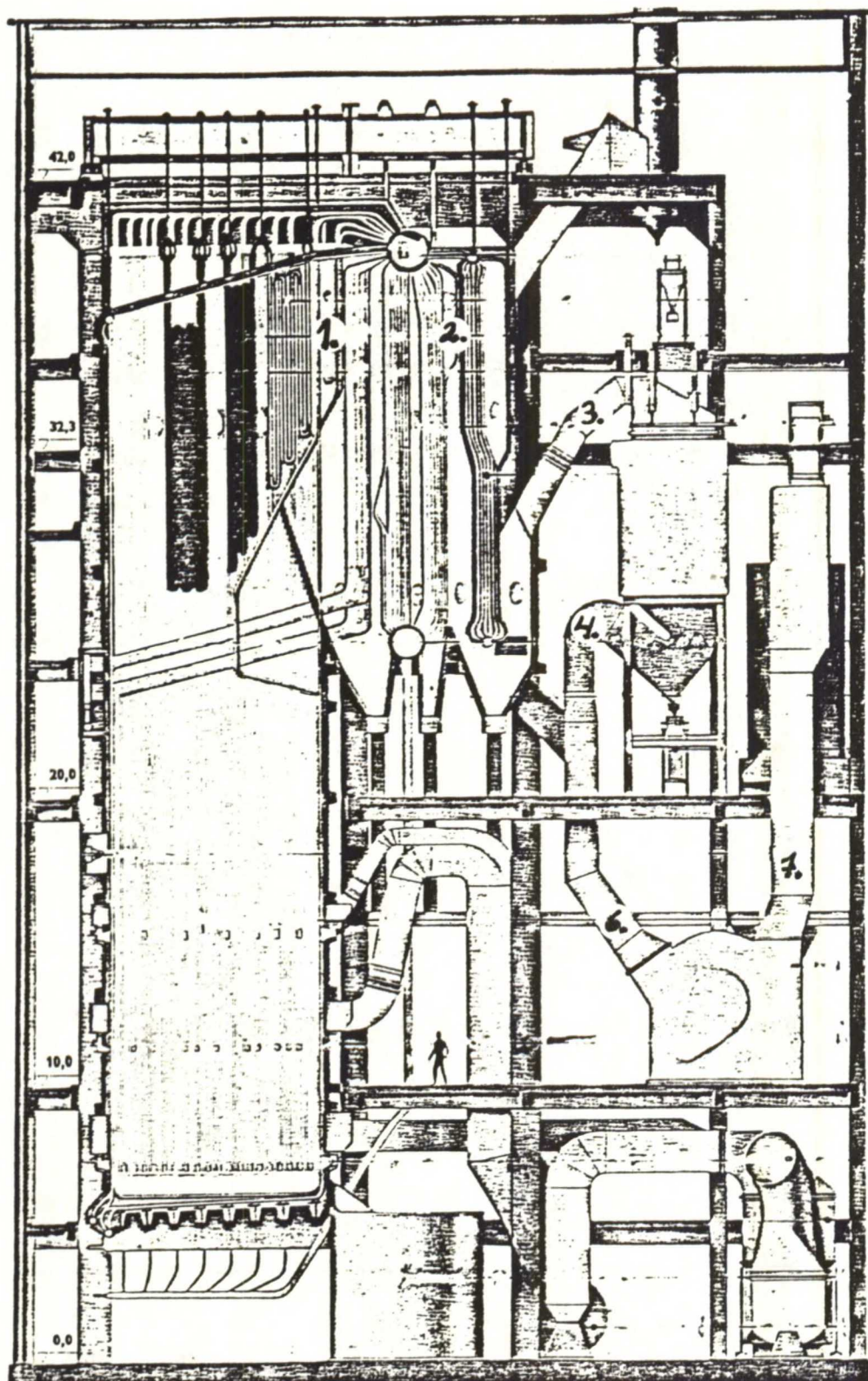


AHLSTRÖM

Recovery Unit 17.5 kgds/s

Oy Wilh. Schauman Ab

Mittaus- kohta	26.5.	27.5.	28.5.	29.5.	30.5.	31.5.	1.6.	2.6.	\bar{X}	
1. vas.	930+32	945+39	909+40	872+6	892+35	950+42	921+47	905+49	915+38	Primääri-
oik.	895+32	860+33	858+35	873+37	891+18	877+21	879+30	849+16	873+29	ilm.taso
2. vas.	449+7	452+16	436+11	425+12	445+6	466+22	462+13	458+7	449+13	Tulisti-
oik.	522+18	467+16	464+12	460+16	512+18	516+20	535+16	507+22	498+17	mien jälk.
3. vas.	337+6	324+17	311+6	307+11	335+10	356+29	343+11	339+9	331+14	Keittoput-
oik.	341+14	323+16	315+8	309+12	339+11	364+24	304+1	301+1	324+13	ken jälk.
4. vas.	223+5	213+7	204+5	200+6	222+5	234+13	227+4	227+4	219+7	Eko 2.
oik.	254+6	241+7	232+6	229+9	253+5	262+11	257+4	257+4	248+7	jälkeen
5. vas.	149+3	146+3	142+4	140+4	150+3	155+5	153+3	152+3	148+4	Eko 1.
oik.	163+3	158+3	155+4	152+4	163+3	167+5	166+3	165+3	161+4	jälkeen
Polttoli- peän vir- taus l/s	16.2	15.1	12.6	15.8	17.8	18.3	17.9	17.9		
kg k.a./s	14.2	12.9	11.0	13.7	15.5	15.8	15.2	15.2		
k.a.pit.%	63.8	62.6	63.6	63.9	63.7	63.1	62.2	62.3		
Kuormitus- aste %	81	74	63	78	88	90	87	87	81+9	



Tampella

Recovery Unit 10.1 kg ds/s

Veitsiluoto Oy, Kemijärvi °C						
Mittaus- kohta	5.9.	6.9.	7.9.	8.9.	9.9.	\bar{X}
1. vas.	506+11	521+14	525+12	523+12	501+26	515+18
oik.	524+14	512+18	540+28	538+28	507+41	524+31
2. vas.	334+11	340+11	346+9	342+8	334+11	339+11
oik.	340+7	338+9	348+4	352+5	333+23	342+13
3. I	331+5	337+5	341+8	342+6	331+12	336+8
II	328+5	330+5	337+8	339+7	325+14	332+9
III	323+7	320+5	328+6	332+4	321+17	325+10
4. I	212+1	219+4	223+3	225+3	216+6	219+4
II	217+2	223+3	226+2	227+3	217+8	222+4
III	211+1	211+1	216+2	218+3	212+9	214+5
5. I	192+1	197+5	199+6	197+1	195+4	196+4
II	190+1	194+1	195+2	194+1	190+7	193+4
III	194+1	196+1	199+1	199+1	193+7	196+4
6. vas.	202+1	204+1	205+2	203+1	198+5	202+3
oik.	201+1	200+1	203+2	204+1	200+4	202+2
7. vas.	150+1	152+2	153+2	151+2	144+5	150+3
oik.	159+2	155+2	162+4	165+2	155+9	159+5
8. ennen	141+2	140+0	141+2	145+1	138+8	141+4
jälkeen	55+1	56+1	56+2	58+4	50+12	55+6
Vahvalipeä						
1/s	15.58	15.56	15.78	15.65	13.33	15.18+1
kf k.a./s	12.98	12.75	12.93	13.45	11.81	
k.a. pit. %	63.0	62.0	62.0	65.0	67.0	
Kuormitus- aste %	129	126	128	133	117	127

Jälkeen
kiertoekonSavukaasun
pesuri

Tulistinputkien pintalämpötilat °C

Havaintojakson keskiarvot sekä maksimi- ja minimilämpötilat.

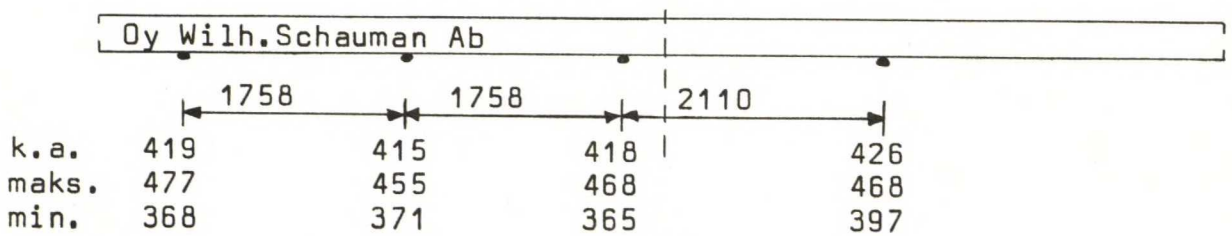
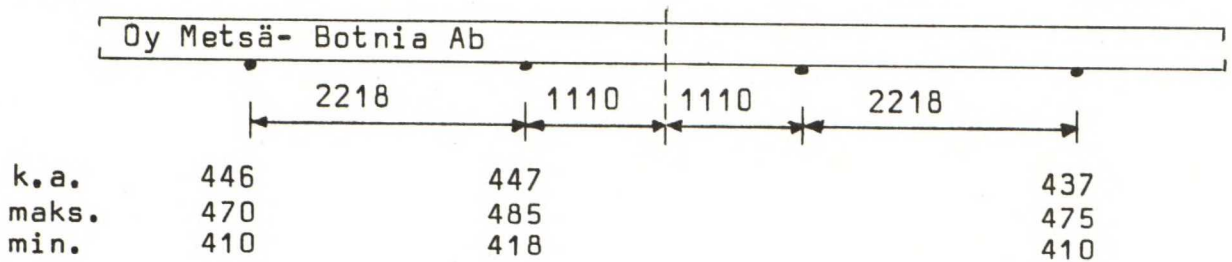
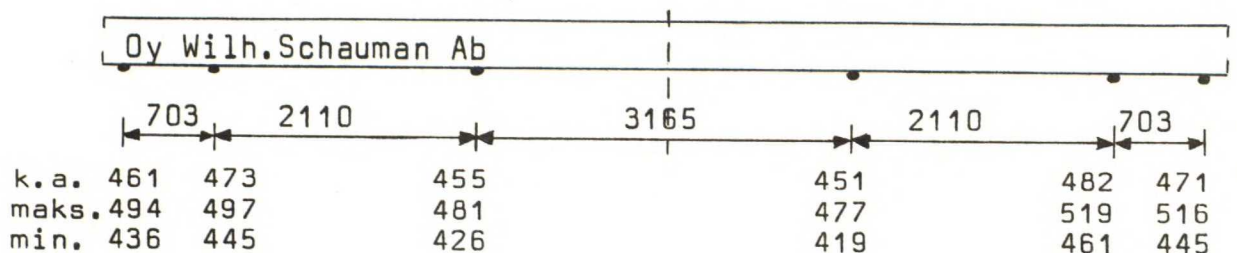
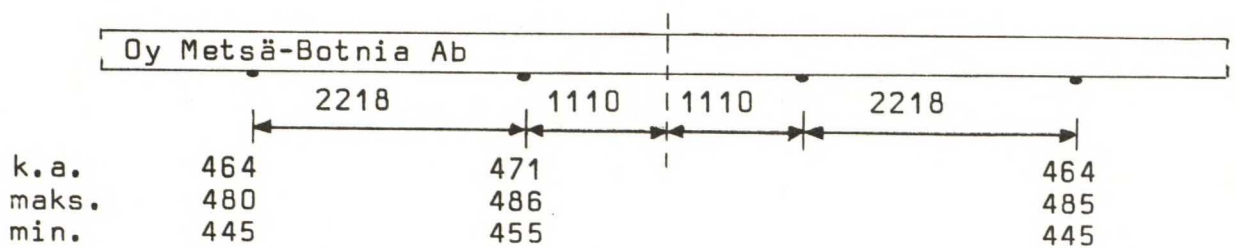
Oy Metsä-Botnia Ab havaintojakso 8 vrk

Oy Wilh.Schauman Ab havaintojakso 8 vrk

II-tulistimen kokoojalaatikko

vasen

oikea

III-tulistimen kokoojalaatikko

Oy Metsä-Botnia Ab Prosessitiedot vuorokausikeskiarvoja

		28.2.	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	7.3.	8.3.
Polttolipeä								
1. virtaus	l/s	20,7 ± 0,9	21,1 ± 0,7	21,1 ± 0,7	21,5 ± 0,7	21,2 ± 0,9	18,1 ± 2,7	18,3 ± 1,2
2. paine	bar	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,0
3. lämpötila	°C	119,0 ± 0,0	118,6 ± 0,2	118,5 ± 0,0	118,4 ± 0,1	118,9 ± 0,2	119,3 ± 0,3	119,5 ± 0,0
4. kuiva-ainepitoisuus	%	65,0 ± 0,0	65,7 ± 0,5	65,8 ± 0,0	65,0 ± 0,0	66,0 ± 0,0	66,8 ± 0,0	65,6 ± 0,0
5. polttimia etu	kpl	2	2	2	2	2	1	2
6. vas.	kpl	2	2	2	2	2	2	2
7. oik.	kpl	2	2	2	2	2	1	1
8. taka	kpl	2	2	2	2	2	2	2
Polttoilma								
9. primääri-ilma	m ³ n/s	20,0 ± 0,3	20,0 ± 0,3	20,0 ± 0,2	20,0 ± 0,5	20,6 ± 0,9	17,9 ± 2,1	17,2 ± 0,9
10. sekundääri-ilma	"	29,6 ± 0,5	29,7 ± 0,4	29,2 ± 0,4	30,0 ± 0,6	29,9 ± 0,5	27,7 ± 1,1	28,2 ± 1,3
11. tertiääri-ilma	"	11,1 ± 0,2	11,3 ± 0,3	11,8 ± 0,3	11,7 ± 0,4	11,9 ± 0,3	7,7 ± 2,5	7,0 ± 1,5
12. öljyilma	"	3,5 ± 0,0	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,6 ± 0,2	2,5 ± 1,2	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1
13. jakauma prim/sek/tert/öljy	%	31/46/17/5	31/46/17/6	31/45/18/6	31/46/18/6	32/46/18/4	31/49/14/6	31/50/13/6
14. lämpötila ennen pattereita	°C	25,0 ± 1,4	24,2 ± 1,7	26,7 ± 1,2	24,6 ± 1,0	27,8 ± 1,6	27,6 ± 0,5	27,1 ± 0,9

	28.2.	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	7.3.	8.3.
15. primääri-ilma °C	170,1 ± 0,3	171,0 ± 1,0	171,0 ± 1,0	160,8 ± 14,7	169,8 ± 0,4	166,2 ± 14,8	173,6 ± 1,0
16. lämpötila sek+tert. ilma °C	137,3 ± 0,8	137,7 ± 0,5	137,1 ± 0,9	134,3 ± 16,6	134,8 ± 0,4	134,7 ± 10,8	134,3 ± 0,9
17. primääriilman paine etu mbar	7,4 ± 0,9	6,6 ± 0,9	7,1 ± 0,5	7,4 ± 1,2	7,6 ± 0,6	7,6 ± 0,8	6,6 ± 1,0
18. vas "	7,6 ± 1,3	7,2 ± 1,1	7,6 ± 1,0	7,6 ± 1,2	7,5 ± 0,9	7,0 ± 1,3	6,7 ± 1,0
19. oik "	7,6 ± 1,3	6,8 ± 1,0	7,3 ± 0,5	7,1 ± 1,3	7,4 ± 0,8	7,2 ± 1,0	5,8 ± 1,0
20. taka "	7,6 ± 0,9	7,4 ± 0,8	7,4 ± 0,6	7,6 ± 0,9	7,7 ± 0,5	7,8 ± 0,7	6,8 ± 1,2
21. sekundääri-ilman paine "	33,5 ± 0,4	33,1 ± 0,4	33,3 ± 0,6	32,3 ± 1,0	30,9 ± 1,3	30,4 ± 1,2	31,0 ± 1,5
22. tertiääri-ilman paine "	32,8 ± 0,5	32,6 ± 0,4	32,5 ± 0,7	31,1 ± 1,1	29,8 ± 1,1	20,3 ± 8,6	20,5 ± 9,0
23. öljyilman paine "							
Syöttövesi ja höyry							
24. syöttövesi virtaus kg/s	65,8 ± 1,4	68,2 ± 1,6	69,4 ± 1,4	68,2 ± 2,0	67,4 ± 1,6	61,4 ± 7,5	60,6 ± 4,3
25. tulistettu höyry "	65,1 ± 0,6	66,8 ± 1,1	67,6 ± 1,0	66,2 ± 1,9	66,3 ± 1,4	60,1 ± 7,4	59,6 ± 3,8
26. ulospuhallus "	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,0	1,2 ± 0,5	1,5 ± 0,0	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,0	0,9 ± 0,0
27. nuohous "	0,5	2,4	2,3	1,8		2,3	2,3
28. syve paine ennen ekoa bar	95,9 ± 1,0	97,5 ± 1,6	98,4 ± 1,2	96,3 ± 1,3	96,4 ± 1,0	93,0 ± 3,2	93,2 ± 1,2
29. lieriöpaine "	90,1 ± 1,1	92,0 ± 1,2	91,8 ± 1,3	90,6 ± 1,4	90,7 ± 0,6	87,2 ± 3,0	87,8 ± 1,0
30. tulistetun höyryn paine "	78,8 ± 0,4	78,7 ± 0,5	79,0 ± 0,0	78,2 ± 0,4	78,7 ± 0,5	77,5 ± 0,7	78,3 ± 0,5

	28.2.	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	7.3.	8.3.
31. syve lämpötila ennen ekoa °C	128,3 ± 0,5	128,0 ± 0,0	127,0 ± 1,0	128,5 ± 0,8	127,5 ± 1,2	131,0 ± 5	136,7 ± 2,0
32. syve 2. ekon jälkeen "	246,9 ± 2,3	245,4 ± 2,8	244,9 ± 2,3	249,2 ± 2,9	248,5 ± 1,7	137,4 ± 4,7	241,3 ± 4,0
33. ruiskutusvesi "	248,4 ± 2,2	247,8 ± 1,9	246,3 ± 3,0	250,1 ± 3,3	249,7 ± 2,2	239,2 ± 5,9	233,6 ± 19
34. höyry 1. tulistimen jälkeen vas °C	376,4 ± 5,5	376,0 ± 5,9	374,0 ± 4,4	367,7 ± 3,7	370,5 ± 7,1	369,3 ± 6,3	376,7 ± 8,6
35. oik "	382,3 ± 10,5	332,7 ± 6,8	332,6 ± 6,6	342,2 ± 7,9	339,8 ± 10,6	330,5 ± 8,4	328,0 ± 9,7
36. höyry ennen 2 tulis- tinta vas °C	334,1 ± 7,7	332,7 ± 6,8	332,6 ± 6,6	342,2 ± 7,9	339,8 ± 10,6	330,5 ± 8,4	328,0 ± 9,7
37. oik "	330,4 ± 7,6	331,3 ± 6,2	334,0 ± 6,6	327,7 ± 8,4	329,5 ± 8,1	321,4 ± 8,2	316,8 ± 9,4
38. höyry 2. tulistimen jälkeen vas °C	456,9 ± 6,1	457,8 ± 5,7	454,6 ± 8,6	450,2 ± 6,0	453,2 ± 5,2	453,2 ± 9,5	450,9 ± 10,6
39. oik "	446,3 ± 10,3	447,5 ± 8,1	441,6 ± 8,3	447,8 ± 6,2	447,3 ± 6,6	444,0 ± 7,3	439,3 ± 8,9
40. höyry ennen 3. tu- listinta vas °C	418,5 ± 7,7	415,7 ± 6,0	416,1 ± 7,7	419,0 ± 6,2	420,1 ± 5,2	423,3 ± 7,9	426,3 ± 7,6
41. oik "	419,4 ± 5,8	417,2 ± 4,5	418,1 ± 8,3	411,4 ± 6,1	410,0 ± 8,4	415,2 ± 4,2	416,9 ± 10,9
42. höyry 3. tulistimen jälkeen vas °C	476,7 ± 6,0	476,8 ± 5,8	475,2 ± 6,8	473,4 ± 6,4	476,0 ± 5,4	476,8 ± 3,8	472,7 ± 5,7
43. oik "	468,3 ± 2,6	470,0 ± 4,1	470,0 ± 4,1	471,6 ± 3,1	470,5 ± 6,5	468,9 ± 5,2	476,4 ± 27,2

	28.2.	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	7.3.	8.3.
--	-------	------	------	------	------	------	------

44. tulistettu höyry yhdyklinja	°C	476,3 ± 4,8	475,0 ± 3,6	476,2 ± 4,1	477,5 ± 2,4	476,9 ± 3,9	476,8 ± 3,6	475,3 ± 5,3
------------------------------------	----	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Analyysit

45. happipitoisuus ennen ekoa vas	%	2,8 ± 0,5	2,5 ± 0,6	2,5 ± 0,6	2,7 ± 0,9	3,0 ± 0,8	2,9 ± 1,1	2,6 ± 0,6
46. oik	"	3,0 ± 0,5	2,8 ± 0,7	3,0 ± 0,9	3,3 ± 1,0	2,8 ± 0,8	3,2 ± 1,2	3,0 ± 0,7
47. CO + H ₂	vas	0,6	0,6	1,0	0,8	0,5		0,9
48. oik	"	0,6	0,6	0,8	1,3			

Oy Wilh. Schauman Ab Prosessitiedot vuorokausikeskiarvoja

	26.5.	27.5.	28.5.	29.5.	30.5.	31.5.	1.6.	2.6.
Valvalipeä ennen sek.säilfötä								
1. virtaus	1/s	15,3 + 0,8	14,5 + 1,2	12,6 + 1,4	11,9 + 2,0	16,5 + 0,2	17,2 + 0,2	16,7 + 0,6
2. kuiva-ainepitoisuus	%	65,8 + 0,8	65,9 + 0,7	66,2 + 0,2	66,0 + 0,4	65,9 + 0,3	66,2 + 0,1	65,8 + 0,4
								66,1 + 0,3
Polttoilipeä								
3. virtaus	1/s	0,00 + 0,0	0,00 + 0,0	0,00 + 0,0	0,00 + 0,0	0,00 + 0,0	0,6 + 0,9	0,00 + 0,0
	vas	6,9 + 0,7	7,0 + 0,6	6,2 + 0,8	6,6 + 1,0	7,9 + 0,3	7,9 + 0,2	7,8 + 0,6
	oik.	2,3 + 0,1	1,0 + 1,0	0,00 + 0,0	0,7 + 1,1	2,4 + 0,1	2,3 + 0,1	2,4 + 0,1
4. paine	bar	0,02 + 0,01	0,02 + 0,01	0,03 + 0,01	0,03 + 0,01	0,03 + 0,01	0,3 + 0,4	0,02 + 0,01
	vas	1,03 + 0,01	1,03 + 0,01	1,10 + 0,05	1,2 + 0,1	1,2 + 0,1	1,1 + 0,1	1,1 + 0,01
	oik.	1,04 + 0,01	1,06 + 0,06	1,13 + 0,06	1,2 + 0,0	1,2 + 0,0	1,2 + 0,1	1,2 + 0,02
	taka	1,03 + 0,02	0,43 + 0,5	0,00 + 0,0	0,3 + 0,5	1,1 + 0,1	1,1 + 0,1	1,2 + 0,03
5. lämpötila	°C	118,1 + 0,2	118,0 + 0,2	117,8 + 0,1	118,0 + 0,2	118,3 + 0,2	118,8 + 0,2	118,3 + 0,1
6. kuiva-ainepitoisuus	%	67,7 + 0,7	67,4 + 0,6	67,7 + 0,3	67,2 + 0,3	67,2 + 0,3	67,4 + 0,1	67,0 + 0,3
								67,3 + 0,4
Polttoilma								
7. primääri-ilma	etu	4,5 + 0,2	4,2 + 0,3	3,5 + 0,4	3,7 + 0,5	4,6 + 0,2	4,8 + 0,2	4,8 + 0,1
	vas	4,6 + 0,2	4,2 + 0,3	3,5 + 0,4	3,6 + 0,5	4,7 + 0,2	4,8 + 0,1	4,8 + 0,1
	oik.	4,5 + 0,2	4,2 + 0,3	3,5 + 0,4	3,6 + 0,5	4,6 + 0,2	4,8 + 0,1	4,8 + 0,1
	taka	4,5 + 0,3	4,2 + 0,3	3,4 + 0,4	3,7 + 0,5	4,7 + 0,2	4,8 + 0,2	4,8 + 0,1

	26.5.	27.5.	28.5.	29.5.	30.5.	31.5.	1.6.	2.6.
8. sekundääri-ilma m ³ /s	24,6 ± 0,8	22,7 ± 1,6	19,4 ± 1,6	21,9 ± 2,4	25,3 ± 0,2	25,1 ± 0,7	25,2 ± 0,6	25,1 ± 0,5
9. tertiääri-ilma "	4,3 ± 0,8	1,2 ± 1,5	0,00 ± 0,0	1,0 ± 1,4	4,7 ± 1,1	5,4 ± 1,0	5,4 ± 0,5	4,6 ± 0,5
10. jakama prim/sek/tert %	39/52/9	41/56/3	42/58/0	39/58/3	38/52/10	39/50/11	38/51/11	39/52/9
Syöttövesi ja höyry								
11. syöttövesi massavirta kg/s	55,1 ± 2,6	52,6 ± 4,6	39,8 ± 6,0	48,5 ± 7,5	55,3 ± 1,1	56,8 ± 2,8	59,0 ± 2,2	55,6 ± 1,8
12. tulistettu höyry "	52,8 ± 3,0	49,4 ± 5,6	37,4 ± 6,2	46,7 ± 7,8	53,9 ± 1,1	55,8 ± 3,5	55,7 ± 2,6	53,5 ± 1,5
13. ulospuhallus "	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0
14. nuohous "	1,5 ± 0,8	1,8 ± 1,0	1,6 ± 0,4	1,6 ± 0,4	1,7 ± 0,3	1,7 ± 0,4	2,0 ± 1,0	1,6 ± 0,4
15. lieriö paine bar	70,2 ± 1,9	68,9 ± 2,3	66,9 ± 1,9	66,2 ± 2,4	71,8 ± 0,7	73,3 ± 1,2	72,5 ± 1,1	72,7 ± 0,9
16. tulistettu höyry "	62,2 ± 1,5	61,3 ± 1,5	61,3 ± 1,2	61,9 ± 1,7	62,5 ± 0,7	63,1 ± 0,7	63,1 ± 0,7	63,2 ± 1,1
17. syve lämpötila ennen ekoja °C		151,0 ± 0,7	150,7 ± 0,5	150,8 ± 0,3	150,6 ± 0,3	150,7 ± 0,3		151,3 ± 0,1
18. syve doleزالin jälkeen "	248,7 ± 8,0	231,0 ± 9,2	224,9 ± 5,7	234,6 ± 7,6	240,3 ± 4,7	240,8 ± 6,3	243,9 ± 8,0	235,7 ± 4,7
19. höyry 1. tulistimen jälkeen vas "	370,5 ± 7,5	357,6 ± 16,1	362,4 ± 7,7	368,7 ± 9,3	374,4 ± 8,7	378,7 ± 10,2	371,8 ± 8,6	381,0 ± 10,9
20. oik "	407,5 ± 16,2	381,0 ± 11,3	390,4 ± 9,9	407,2 ± 12,7	413,5 ± 7,5	395,3 ± 11,7	405,6 ± 11,7	402,5 ± 11,7
21. höyry 1. jäähdytyksen jälkeen vas "	309,5 ± 7,8	300,9 ± 2,5	307,1 ± 7,6	310,3 ± 7,7	312,3 ± 4,2	306,2 ± 4,8	313,2 ± 5,6	308,8 ± 5,7

	26.5.	27.5.	28.5.	29.5.	30.5.	31.5.	1.6.	2.6.
22. höyry 1. jäähdytyksen jälkeen oik °C	300,1 + 1,0	303,4 + 4,9	300,7 + 0,8	300,5 + 1,0	300,2 + 0,6	302,9 + 4,2	300,9 + 1,8	301,6 + 2,6
23. höyry 2. tulistimen								
jälkeen vas	431,8 + 11,7	426,8 + 18,6	424,6 + 11,7	434,7 + 14,6	436,9 + 12,1	428,8 + 11,3	426,4 + 7,8	427,8 + 10,5
oik	442,9 + 20,4	426,6 + 9,9	427,5 + 4,9	442,2 + 16,6	441,3 + 12,2	429,4 + 7,7	433,8 + 12,2	430,9 + 9,9
25. höyry 2. jäähdytyksen								
jälkeen vas	417,6 + 8,8	409,0 + 10,8	419,1 + 6,7	425,6 + 7,0	430,9 + 6,1	421,3 + 13,4	421,3 + 11,6	418,6 + 8,9
oik	372,9 + 9,7	404,7 + 11,5	402,2 + 6,4	402,0 + 7,6	391,2 + 8,9	396,6 + 10,4	386,0 + 10,8	397,1 + 11,4
27. höyry 3. tulistimen								
jälkeen vas	480,8 + 2,7	481,2 + 22,0	480,3 + 2,7	480,0 + 3,0	477,1 + 6,6	479,4 + 4,0	481,2 + 7,4	482,1 + 5,4
oik	486,0 + 2,0	479,7 + 7,0	484,2 + 4,2	483,3 + 4,4	485,0 + 6,0	481,0 + 4,9	481,9 + 4,2	481,7 + 6,3
29. tulistettu höyry yhdyskanava	478,9 + 2,5	482,7 + 3,4	481,4 + 2,7	481,9 + 2,3	481,0 + 2,1	482,1 + 2,8	481,3 + 3,3	482,9 + 1,6
30. happi analyysi vas	4,2 + 0,4	3,4 + 0,4	3,9 + 0,5	3,9 + 0,5	4,0 + 0,3	3,4 + 0,6	3,5 + 0,5	3,4 + 0,5
31. oik	2,2 + 0,9	3,0 + 0,6	3,2 + 0,8	2,5 + 1,1	2,0 + 0,5	2,3 + 0,6	2,0 + 1,0	2,7 + 0,4

Veitsiluoto Oy Prosessitiedot vuorokausikeskiarvoja

		5.9.	6.9.	7.9.	8.9.
Mustaliipeä (polttolipeä)					
1. virtaus	l/s	15,6 ± 0,1	15,6 ± 0,0	15,8 ± 0,1	15,6 ± 0,4
2. paine	bar	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0
3. lämpötila	°C	117,0 ± 0,0	116,2 ± 0,4	116,8 ± 0,4	116,9 ± 0,3
4. lämpötila ennen harppaa	"	92,5 ± 0,5	92,0 ± 0,0	92,2 ± 0,4	92,1 ± 0,3
5. lämpötila harpan jälkeen	"	80,8 ± 0,7	80,2 ± 0,4	81,0 ± 0,9	81,7 ± 0,8
6. kuiva-ainepitoisuus	%	63,0 ± 1,0	62,0 ± 1,0	62,0 ± 2,0	65 ± 2,0
Polttoilma					
7. kokonaismäärä	m ³ n/s	36,6 ± 0,5	37,8 ± 0,4	39,0 ± 0,6	39,0 ± 0,0
8. primääri-ilma	"	16,6 ± 0,5	17,0 ± 0,0	17,2 ± 0,4	17,8 ± 0,0
9. sek. + tert. ilma	"	20,0 ± 0,0	20,8 ± 0,4	21,8 ± 0,4	21,2 ± 0,4
10. jakauma prim/sek. + tert.	%	45/55	45/55	44/56	46/54
11. primääri-ilman paine	mbar	8,5 ± 0,5	8,9 ± 0,5	9,6 ± 0,5	10,0 ± 0,8
12. sekundääri-ilman paine	"	26,3 ± 0,5	29,4 ± 2,0	31,1 ± 0,5	29,8 ± 1,5
13. tertiääri-ilman paine	"	25,4 ± 0,7	27,9 ± 2,2	30,0 ± 0,6	29,3 ± 1,7
14. lämpötila ennen luvoa	°C	42,0 ± 0,0	40,3 ± 0,4	40,2 ± 0,4	40,0 ± 0,0
15. lämpötila jälkeen luvon	"	139,0 ± 1,3	140 ± 0,6	139,1 ± 1,6	138,7 ± 1,2

		5.9.	6.9.	7.9.	8.9.
Kiertovesi					
16. paine	bar	10,5 ± 0,0	10,5 ± 0,0	10,5 ± 0,0	10,5 ± 0,0
17. lämpötila ennen ekoa	°C	119,8 ± 1,5	111,8 ± 4,3	114,1 ± 4,3	114,0 ± 4,2
Syöttövesi					
18. virtaus	kg/s	30,6 ± 1,2	31,5 ± 0,9	32,6 ± 1,3	31,9 ± 1,7
19. paine	bar	107,0 ± 0,0	105,3 ± 0,8	105,8 ± 0,4	106,7 ± 0,5
20. lämpötila ennen Green ekoa	°C	157,6 ± 1,6	150,7 ± 7,9	150,7 ± 7,9	151,5 ± 8,6
21. lämpötila ennen pystyekoa	"	179,1 ± 1,0	176,6 ± 4,9	176,3 ± 4,7	175,0 ± 4,0
Höyry					
22. virtaus	kg/s	29,3 ± 0,5	29,7 ± 0,8	30,0 ± 1,2	30,7 ± 0,9
23. nuohoushöyry	"	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,5 ± 0,0
24. lieriöpaine	bar	82,8 ± 1,9	83,0 ± 1,9	84,0 ± 1,7	84,2 ± 1,5
25. tulistetun höyryn paine	"	78,8 ± 1,9	79,0 ± 1,9	80,0 ± 1,7	80,0 ± 1,5

		5.9.	6.9.	7.9.	8.9.
26.	lämpötila ennen 1. jäähdytintä	vas	°C		
27.		oik	"		
28.	ennen 2. jäähdytintä	vas	"		
29.		oik	"		
30.	jälkeen 2. jäähdyttimen	oik	"		
31.		oik	"		
32.	tulistuksen jälkseen	vas	"		
33.		oik	"		
34.	tulistettu höyry yhdys- kanava	"	"		
35.	happi analyysi	%			

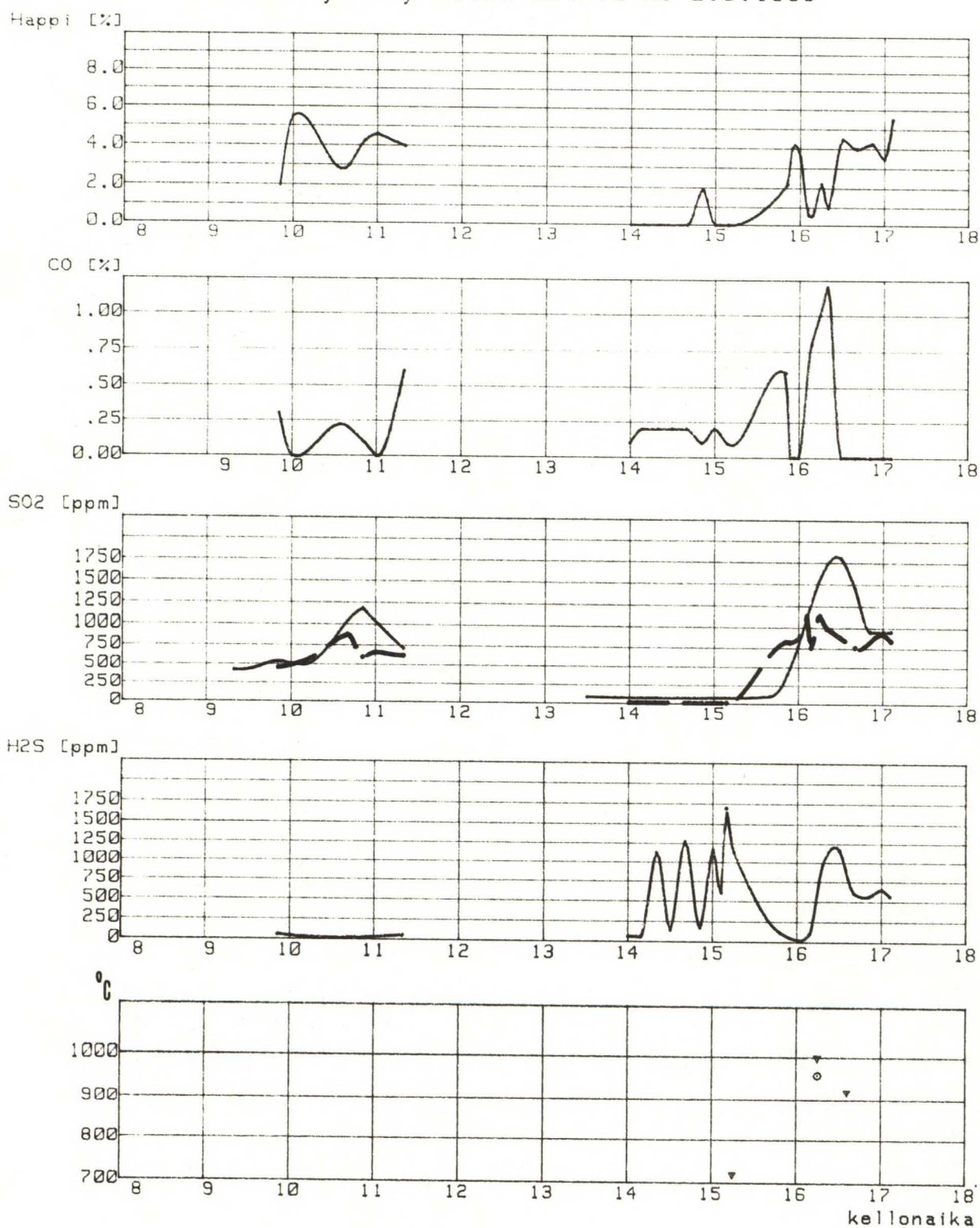
421,8 ± 11,3	427,2 ± 7,6	414,8 ± 12,5	408,1 ± 12,6
402,0 ± 10,7	394,0 ± 10,2	398,4 ± 8,2	403,2 ± 13,9
398,0 ± 10,3	393,9 ± 9,9	397,4 ± 8,2	398,7 ± 8,7
421,2 ± 10,4	424,4 ± 10,5	415,5 ± 12,3	406,7 ± 8,0
363,4 ± 4,1	365,6 ± 5,3	369,6 ± 6,7	371,7 ± 3,7
370,9 ± 5,7	373,6 ± 5,5	372,9 ± 6,1	370,3 ± 2,8
445,5 ± 3,1	445,8 ± 3,7	436,2 ± 16,4	441,0 ± 2,7
439,7 ± 2,4	434,6 ± 3,8	435,2 ± 6,0	432,4 ± 3,6
471,0 ± 3,3	471,5 ± 2,9	472,4 ± 2,7	472,1 ± 2,5
1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,1

Soodakattiloiden toiminta-arvoja mittausjaksojen keskiarvoina

	Oy Metsä-Botnia Ab	Oy Wilh. Schauman Ab	Veitsiluoto Oy
tulistetun höyryn paine	78,5 ± 0,5 bar	62,3 ± 0,8	79,5 ± 0,6
tulistetun höyryn lämpötila	476,3 ± 0,9 °C	481,5 ± 1,3	471,8 ± 0,6
syöttöveden lämpötila	129,6 ± 3,4 °C	150,9 ± 0,3	152,6 ± 3,3
höyryn virtaus	64,5 ± 3,3 kg/s	50,5 ± 6,1	29,9 ± 0,6
ilman lämpötila ennen luvoa	26,1 ± 1,5 °C	31,8 ± 0,7	40,6 ± 0,9
ilman lämpötila ennen tulipesää	146,8 ± 2,0 °C	159,0 ± 1,3	139,3 ± 0,7
savukaasujen lämpötila ekojen jälkeen	156,7 ± 16,7 °C	154,7 ± 8,2	154,6 ± 6,1 (x
polttolipeän lämpötila ennen ruiskutusta	118,9 ± 0,4 °C	118,2 ± 0,3	116,7 ± 0,4
polttolipeän kuiva-ainepitoisuus	62,7 ± 1,1 %	63,2 ± 0,7	63,2 ± 2,2
polttolipeän virtaus (kuiva-aineena)	18,1 ± 0,2 kg/s	14,2 ± 1,6	12,8 ± 0,6
höyryn tuotto / polttolipeän kulutus	3,56	3,56	2,34
kuormitusaste	104 ± 1 %	81 ± 9	127 ± 6

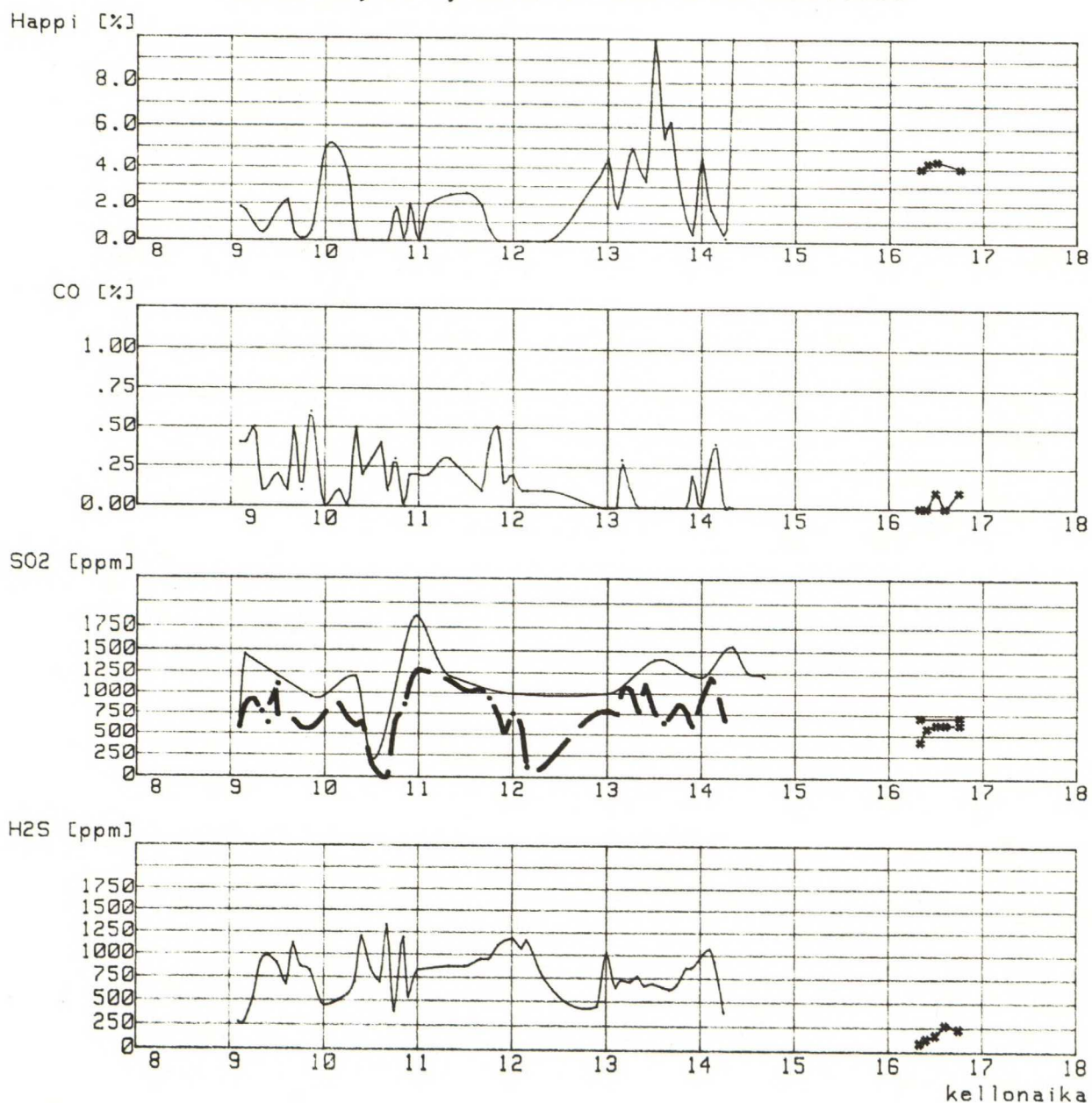
(x harpan jälkeen

Kaasunäyte Oy Metsä-Botnia Ab 2.3.1983



Hapin O₂ kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta
 Palamattomat CO:na
 Rikkidioksidi (SO₂) pitoisuus (katkoviivalla TE-analysaattori)
 Rikkivety (H₂S) pitoisuus (TE-analysaattorilla)
 Tulipesän lämpötila imupyrometrillä v=vasen, o=oikea

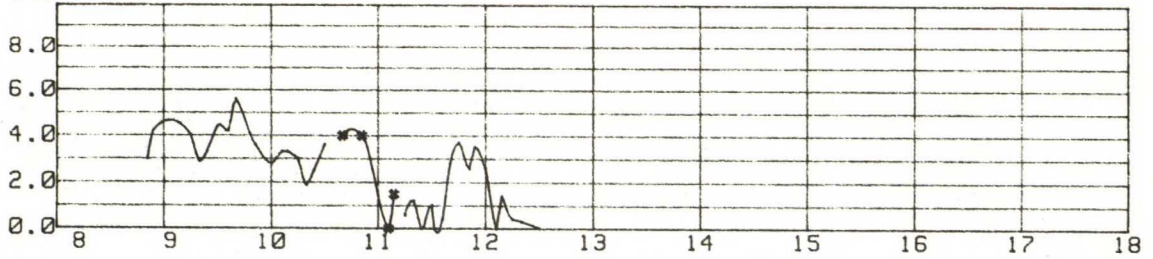
Kaasunäyte Oy Metsä-Botnia Ab 3.3.1983



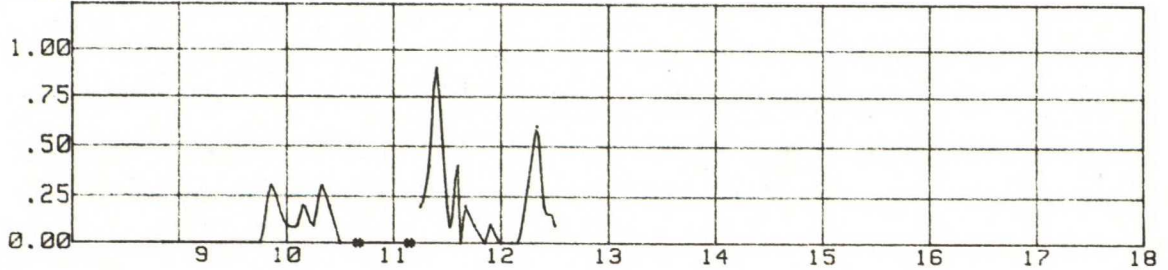
Hapin O₂ kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta,
 #-merkitty kaasunäyte keskimmäisen ekonomaiserin jälkeen
 Palamattomat CO:na
 SO₂ pitoisuus (katkoviivalla TE-analysaattorin näyttö)
 H₂S pitoisuus (TE-analysaattorilla)

Kaasunäyte Oy Metsä-Botnia Ab 4.3.1983

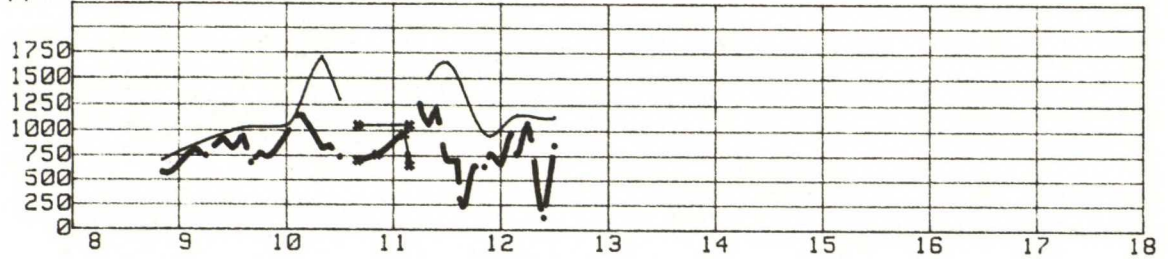
Happi [%]



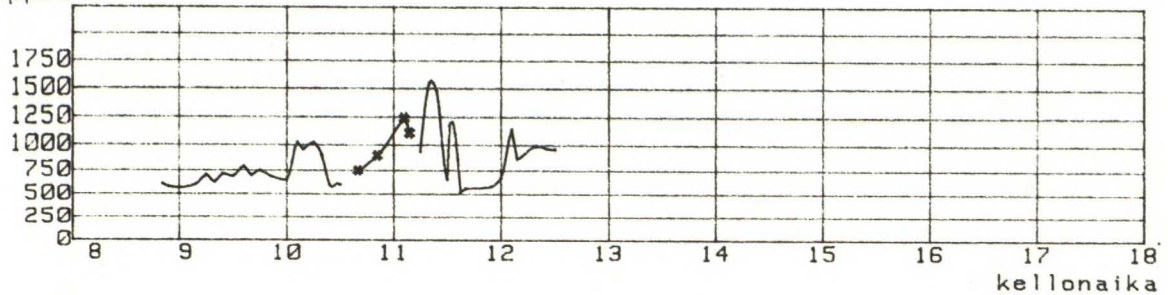
CO [%]



SO2 [ppm]



H2S [ppm]



kellonaika

Happi O2

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta,

#-merkitty kaasunäyte keskimmäisen ekonomaiserin jälkeen

Palamattomat CO:na

SO2 pitoisuus

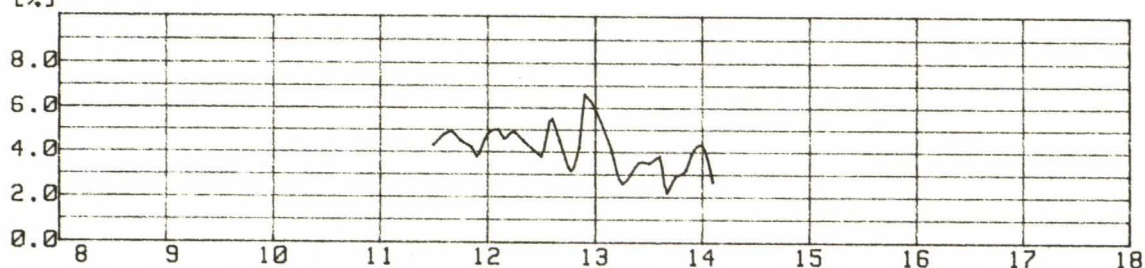
(katkoviivalla TE-analysaattorin näyttö)

H2S pitoisuus

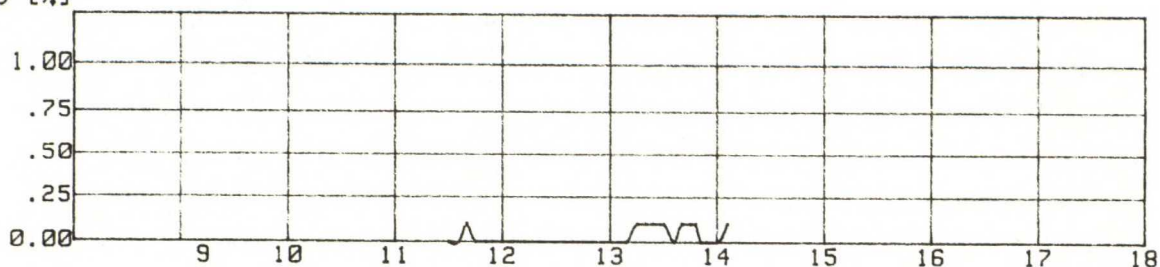
(TE-analysaattorilla)

Kaasunäyte Oy Metsä-Botnia Ab 7.3.1983

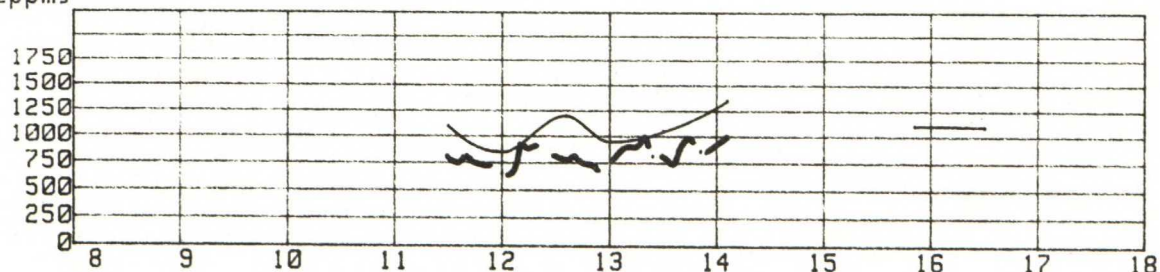
Happi [%]



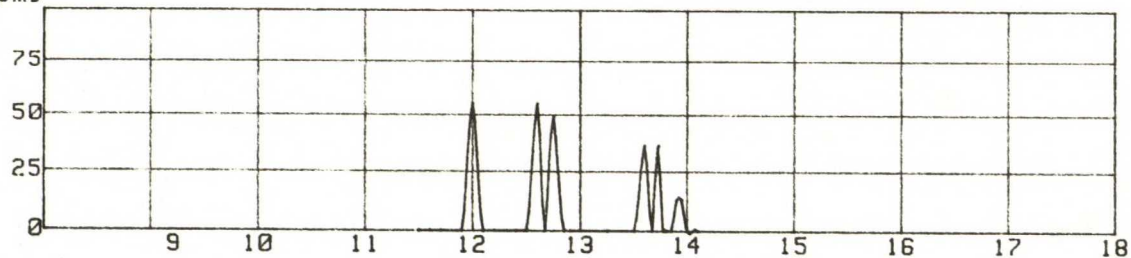
CO [%]



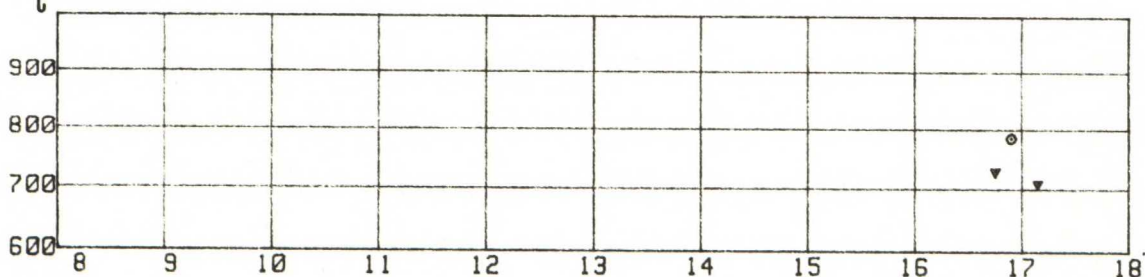
SO2 [ppm]



H2S [ppm]



°C



kellonaika

Happi O2

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

Palamattomat CO:na

SO2 pitoisuus

(katkoviivalla TE-analysaattorin näyttö)

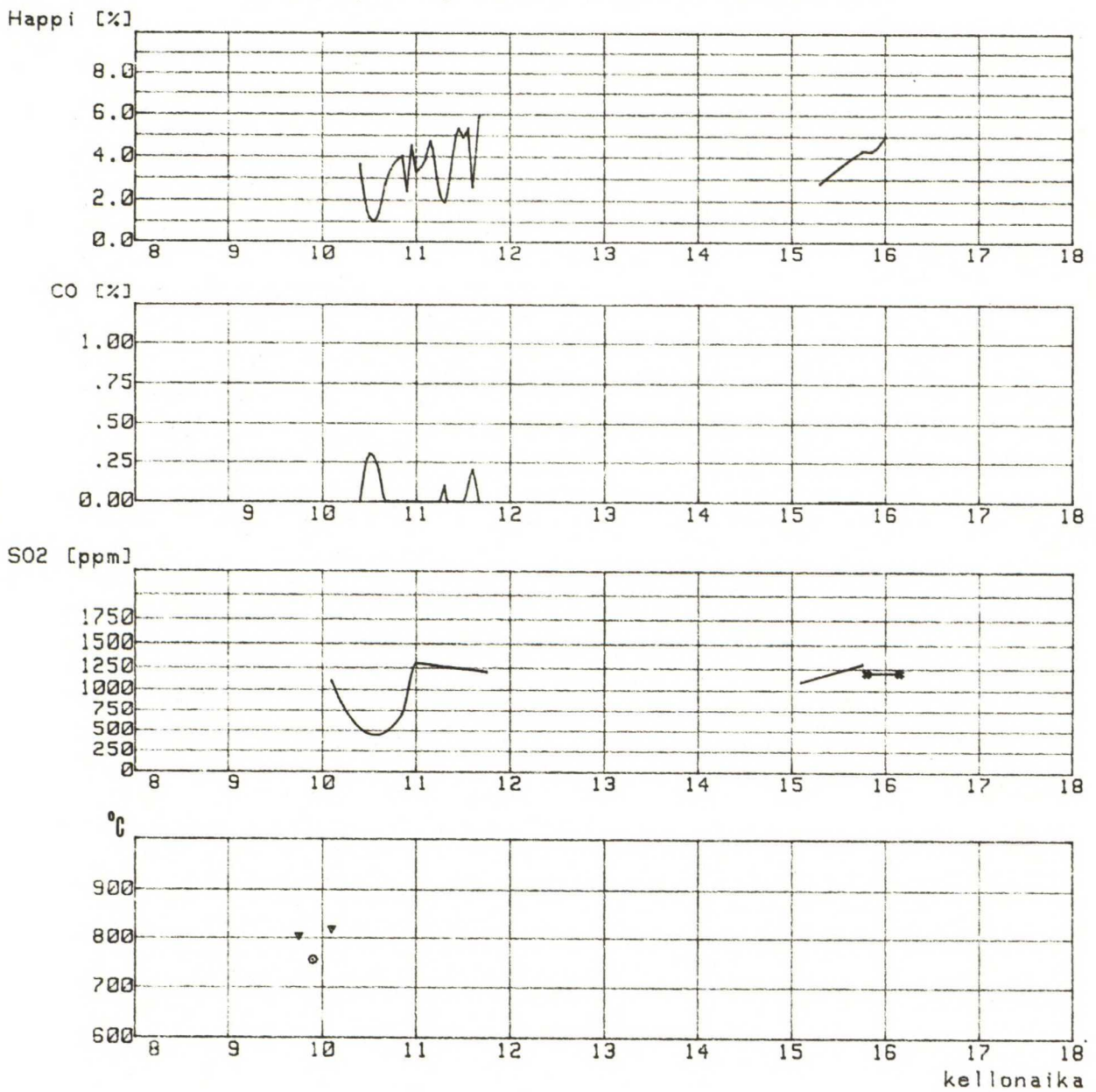
H2S pitoisuus

(TE-analysaattorilla, erotus H2S-SO2)

Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

v=vasen, o=oikea

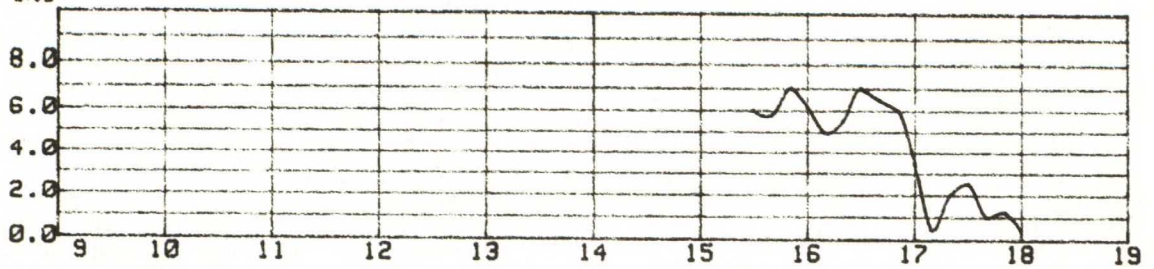
Kaasunäyte Oy Metsä-Botnia Ab 8.3.1983



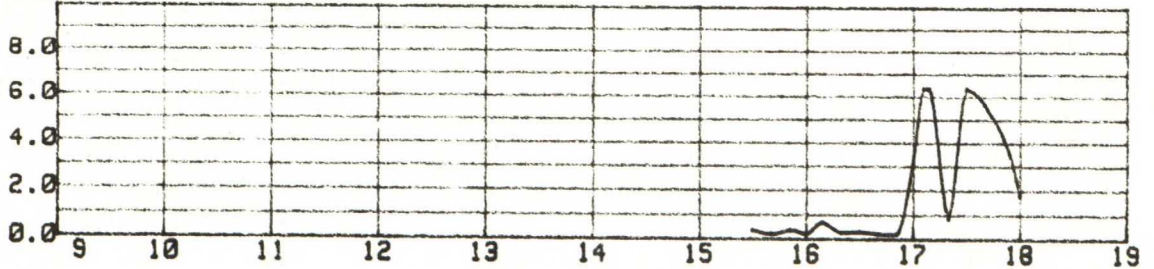
Hapin O2 kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta
 Palamattomat CO:na
 SO2 pitoisuus #-merkitty keskimmäisen ekon jälkeen
 Tulipesän lämpötila imupyrometrillä v=vasen, o=oikea

Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 25.5.1983

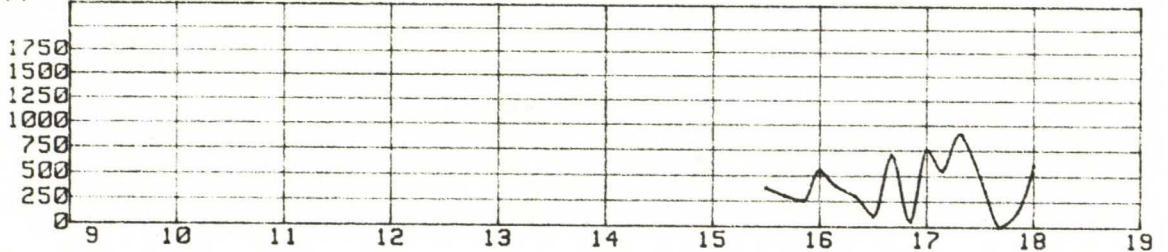
Happi [%]



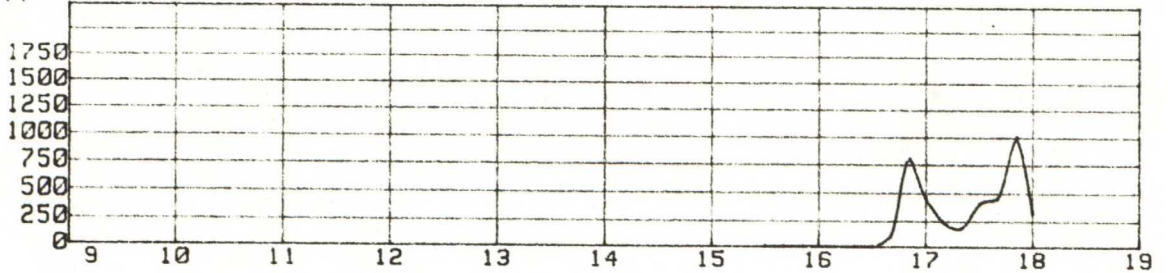
CO [%]



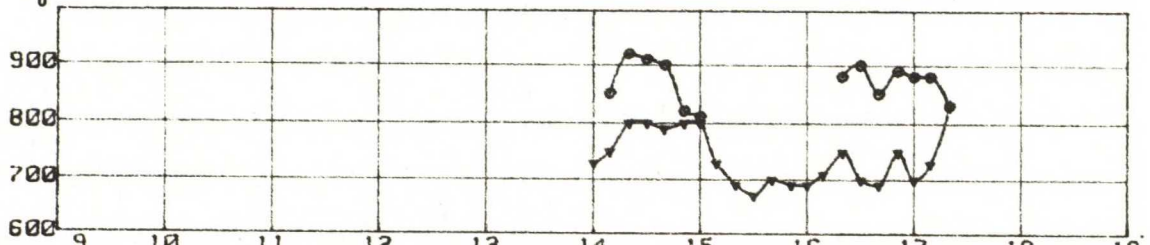
SO2 [ppm]



H2S [ppm]



°C



kellonaika

Happi 02

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

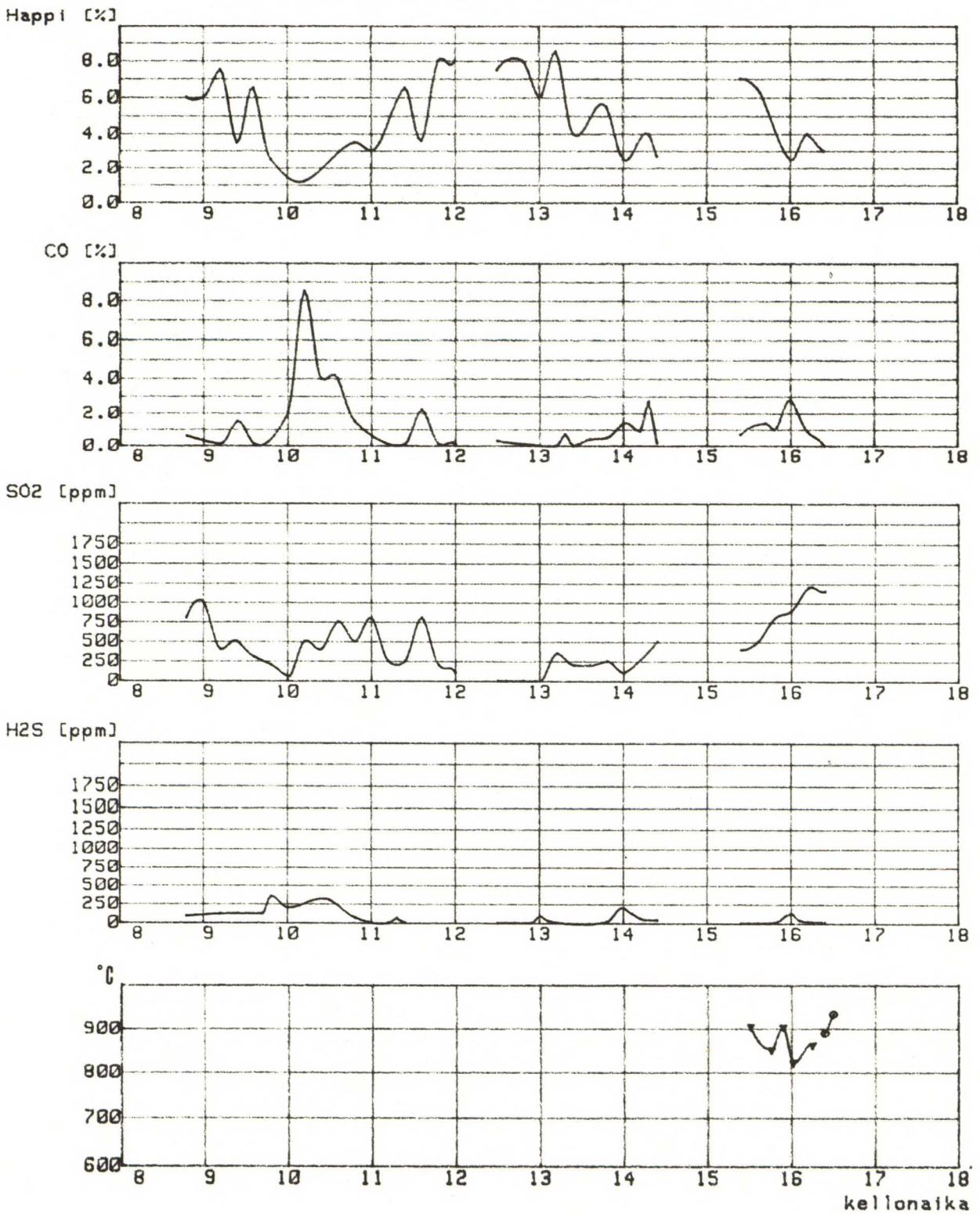
Palamattomat CO:na näytön rajoitus 6.3%

Rikkidioksidi (SO2) pitoisuus

Rikkivety (H2S) pitoisuus

Tulipesän lämpötila termoelementeillä kattilan etuseinältä

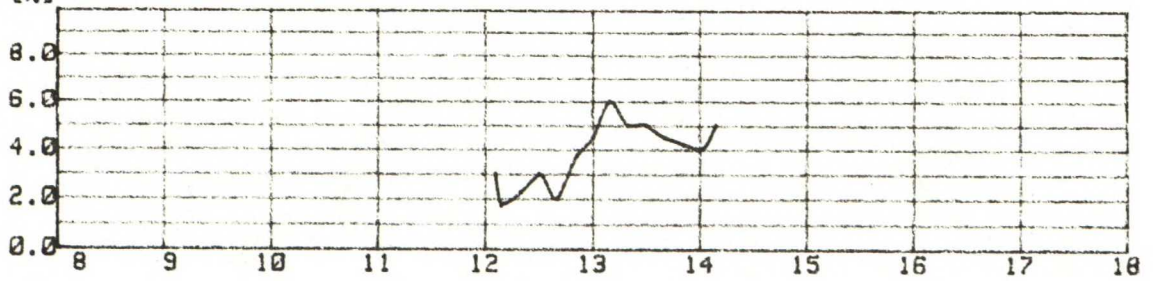
Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 26.5.1983



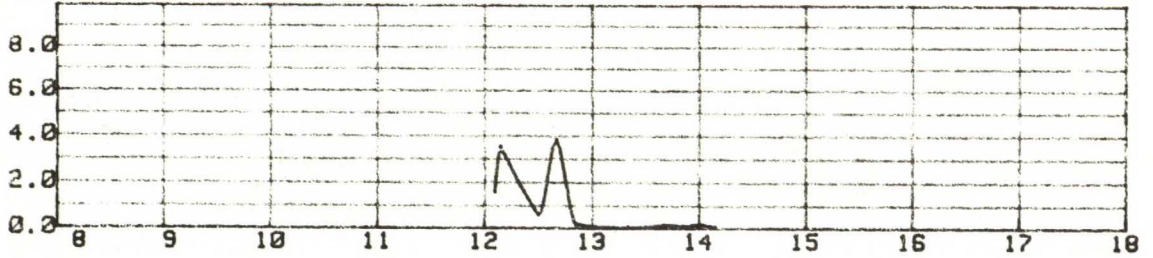
Happi O₂ kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta
 Palamattomat CO:na
 Rikkidioksidi (SO₂) pitoisuus
 Rikkivety (H₂S) pitoisuus
 Tulipesän lämpötila termoelementeillä kattilan etuseinältä

Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 27.5.1983

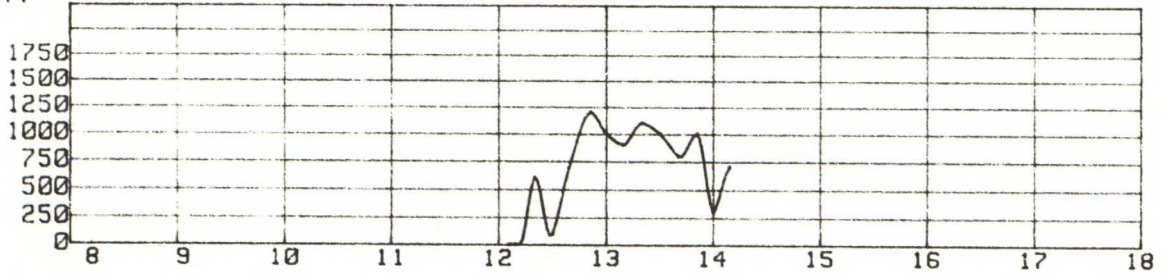
Happi [%]



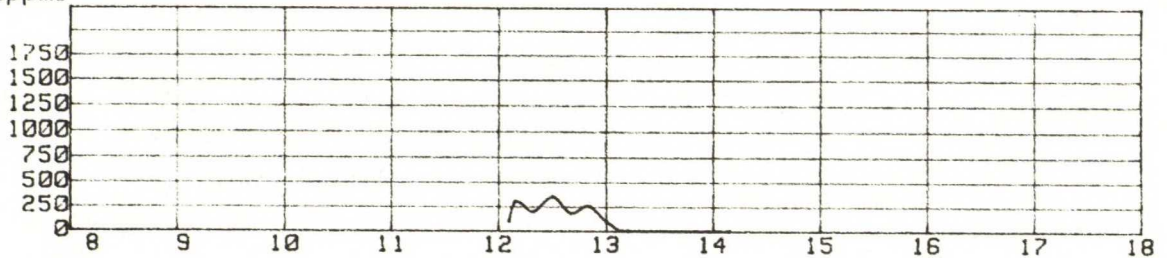
CO [%]



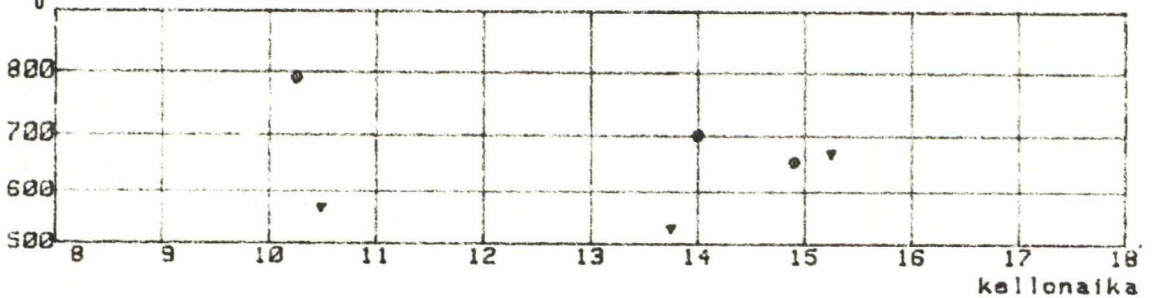
S02 [ppm]



H2S [ppm]



°C



Happi O2

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

Palamattomat CO:na

S02 pitoisuus

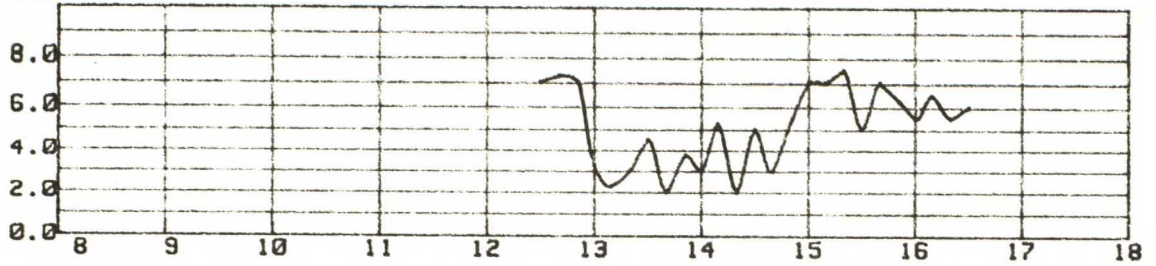
H2S pitoisuus

Tulipesän lämpötila (mupyrometrillä)

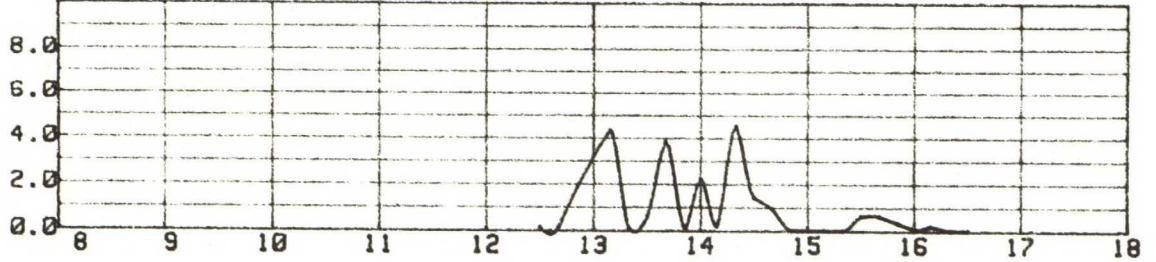
v=vasen, o=oikea

Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 30.5.1983

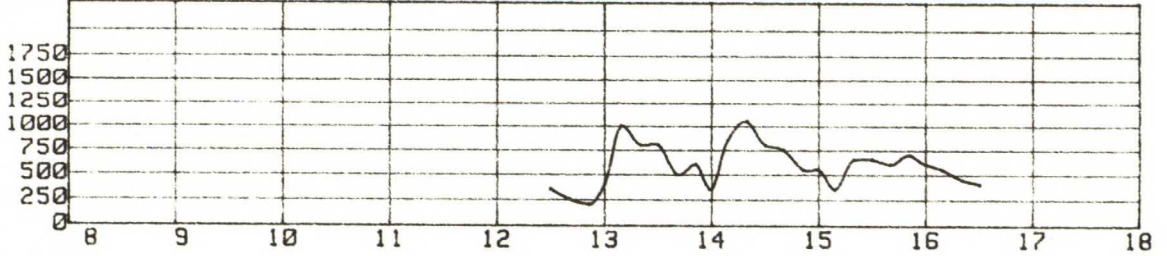
Happi [%]



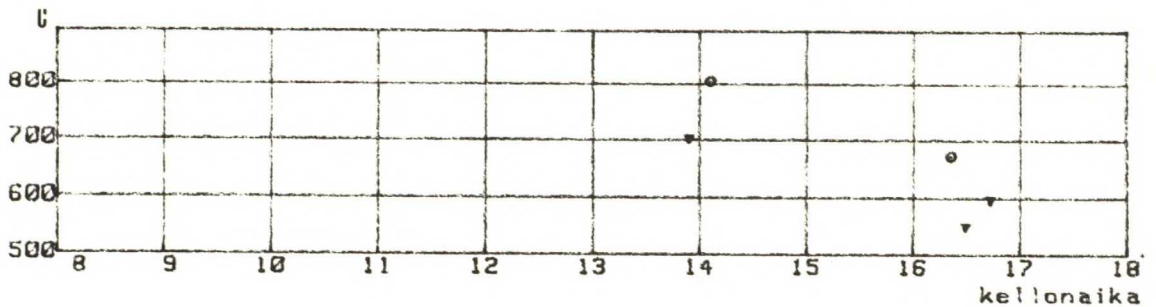
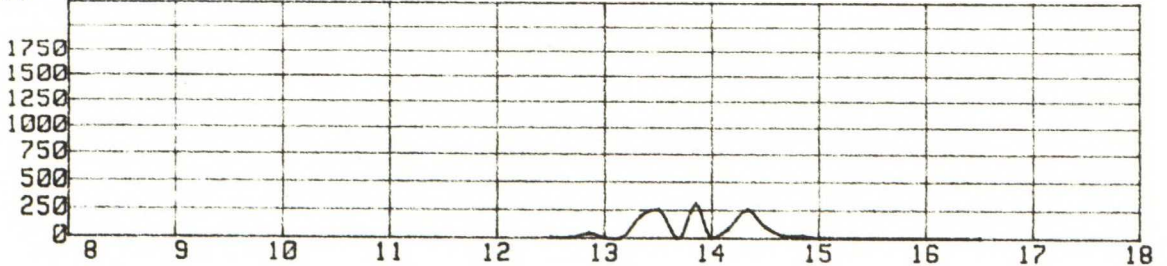
CO [%]



SO2 [ppm]



H2S [ppm]



Happi O2

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

Palamattomat CO:na

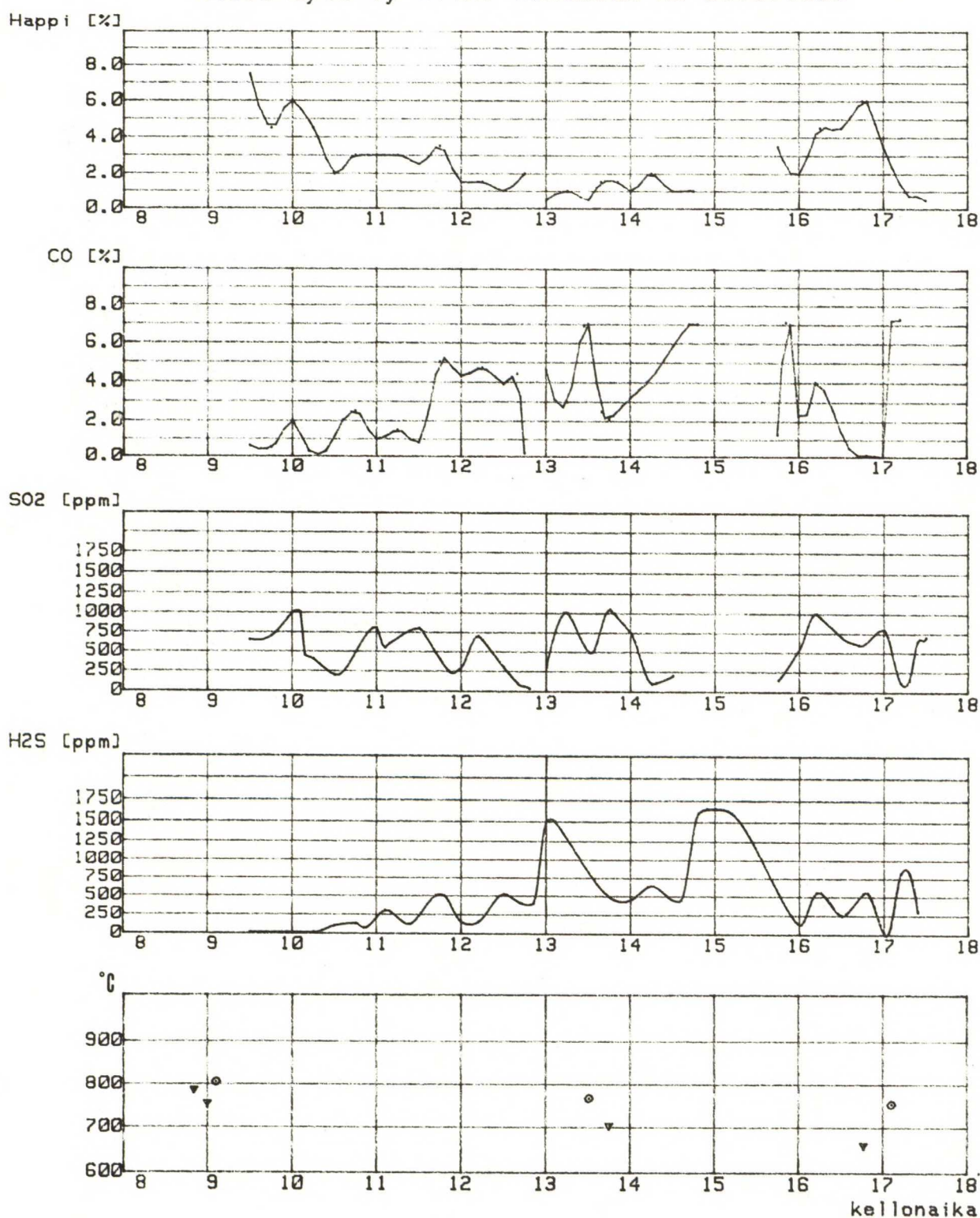
SO2 pitoisuus

H2S pitoisuus

Tulipesän lämpötila imupyrometreillä

v=vasen, o=oikea

Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 31.5.1983



Happi O2 kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

Palamattomat CO:na

SO2 pitoisuus

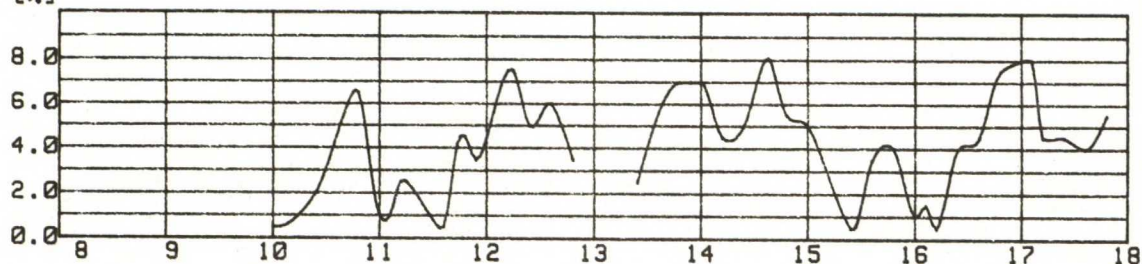
H2S pitoisuus

Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

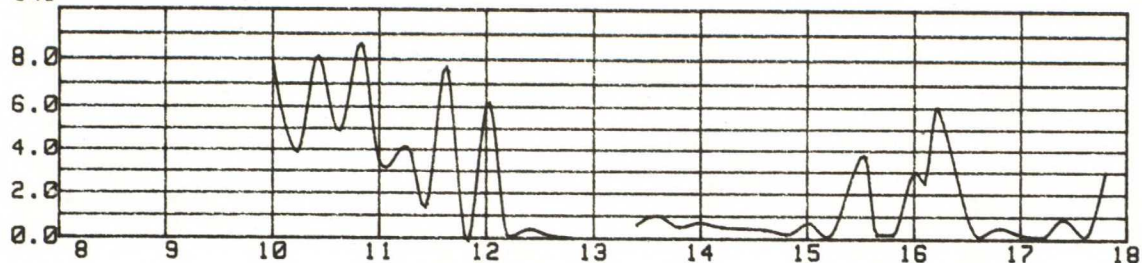
v=vasen, o=oikea

Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 1.6.1983

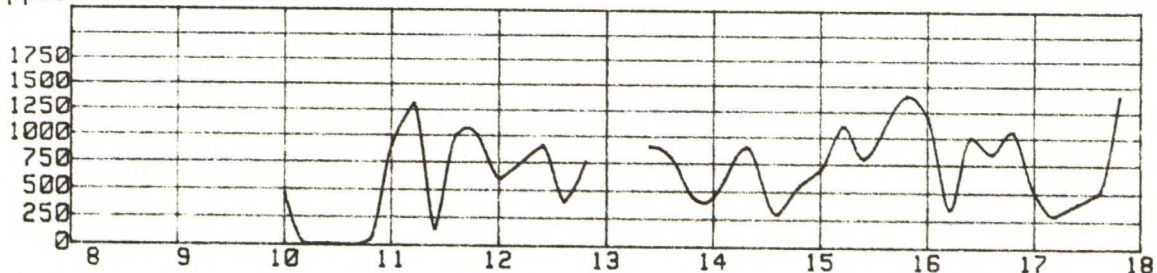
Happi [%]



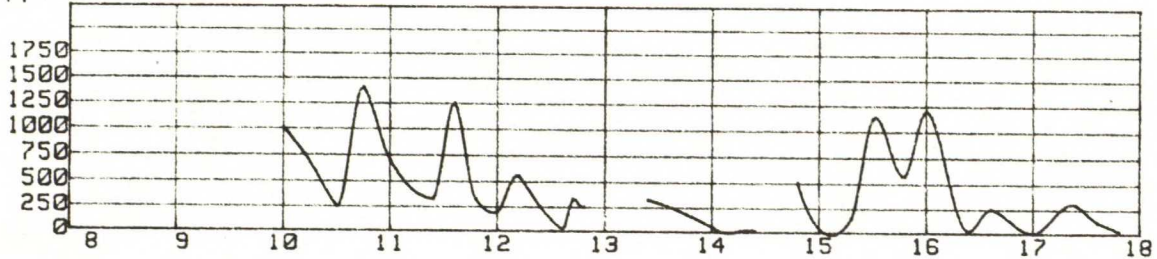
CO [%]



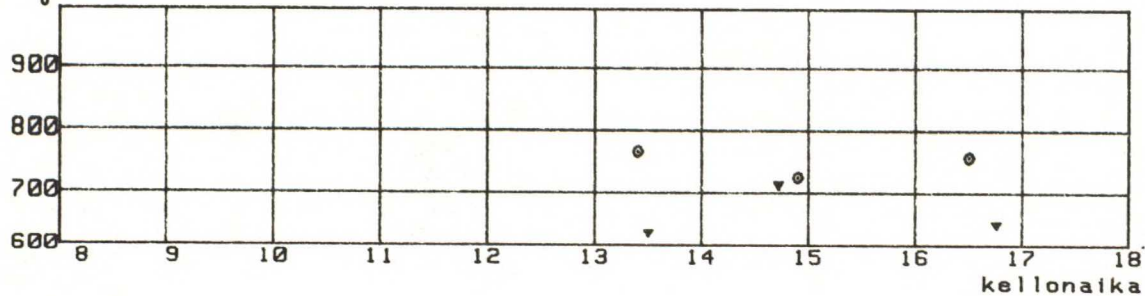
SO2 [ppm]



H2S [ppm]



°C



Happi O2

kaasunäyte kattilan vasemmalta puolelta

Palamattomat CO:na

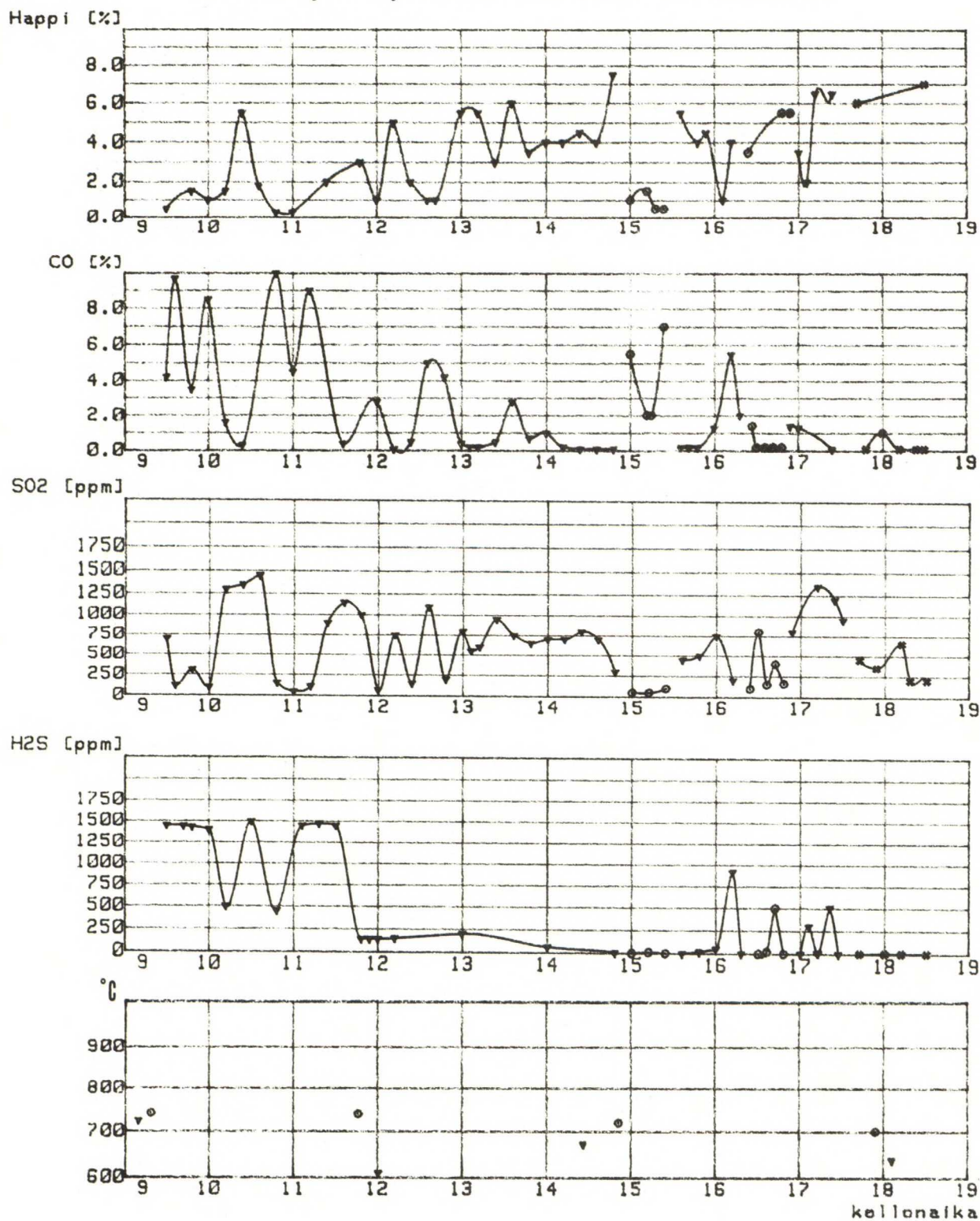
SO2 pitoisuus

H2S pitoisuus

Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

v=vasen, o=oikea

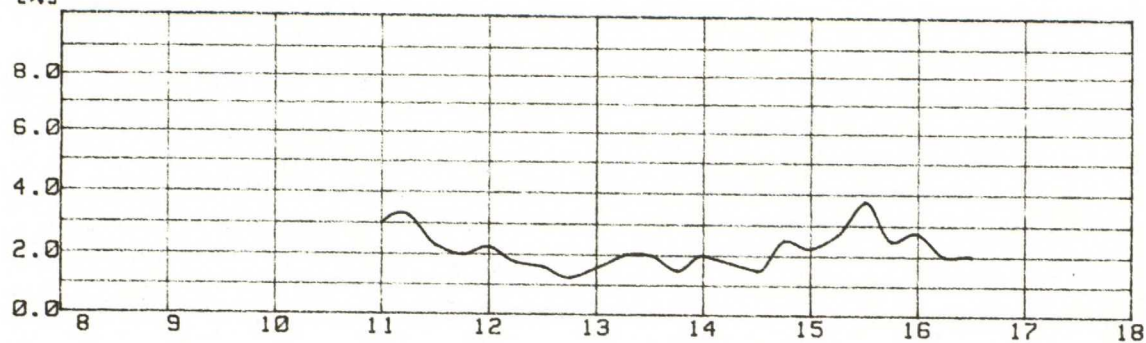
Kaasunäyte Oy Wilh. Schauman Ab 2.6.1983



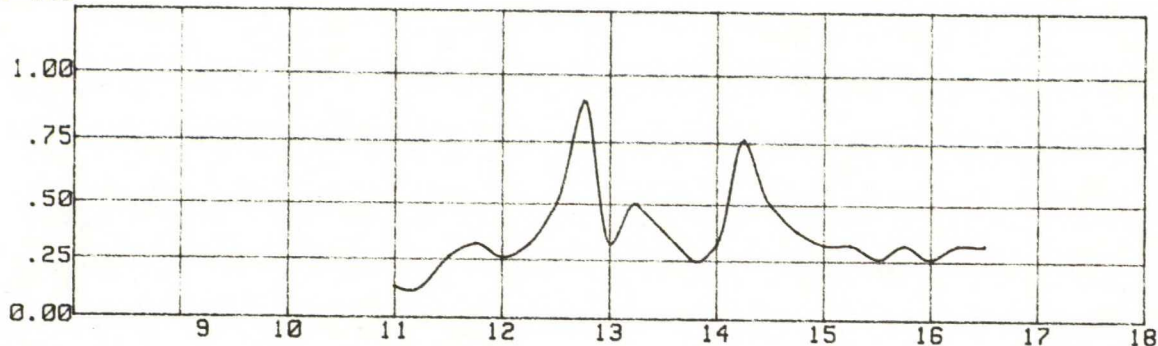
Hapki O2 v=vasen, o=oikea, #=sähkösuotimen jälkeen
Palamattomat CO:na
SO2 pitoisuus
H2S pitoisuus
Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

Kaasunäyte Veitsiluoto Oy 6.9.1983

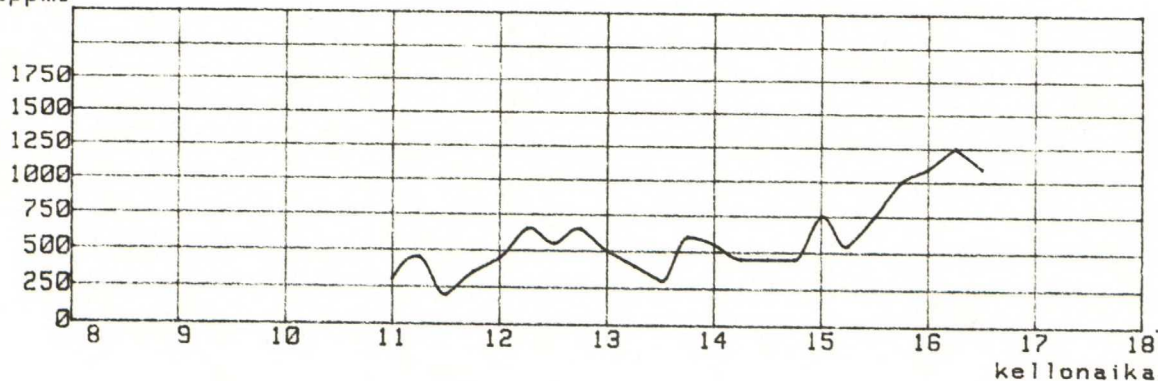
Happi [%]



CO [%]



SO2 [ppm]



Happi O2

kaasunäyte kattilan oikealta puolelta

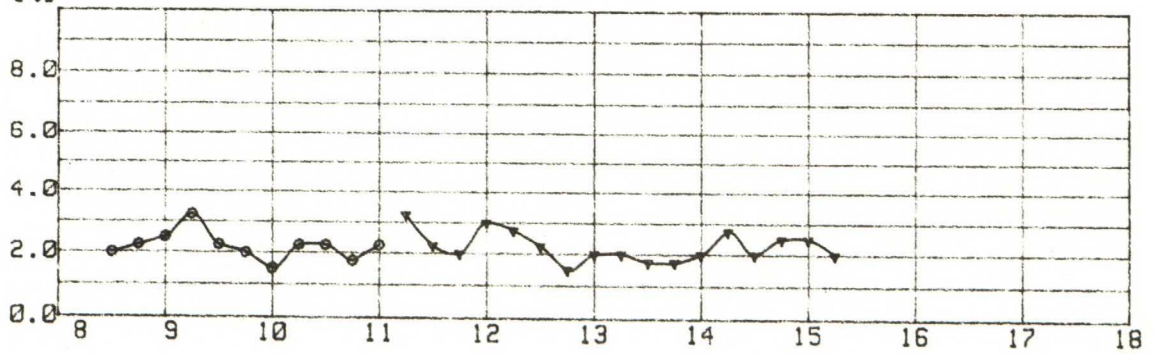
Palamattomat CO:na

Rikkidioksidi (SO2) pitoisuus

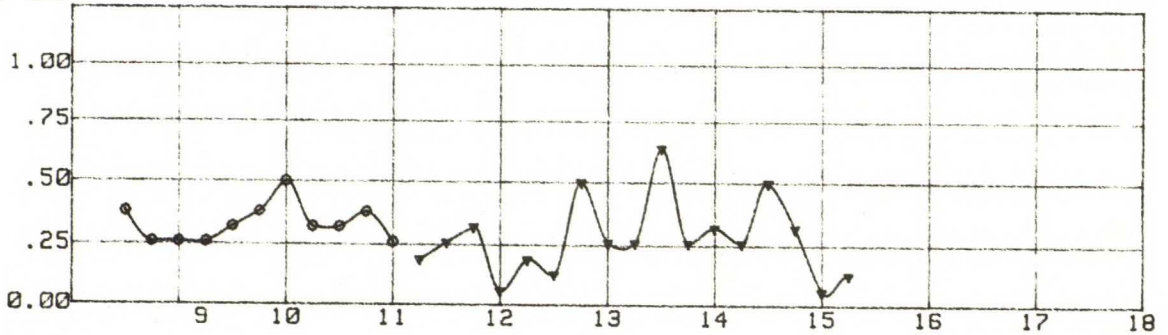
Rikkivety (H2S) pitoisuus koko näytteenoton ajan =0

Kaasunäyte Veitsiluoto Oy 7.9.1983

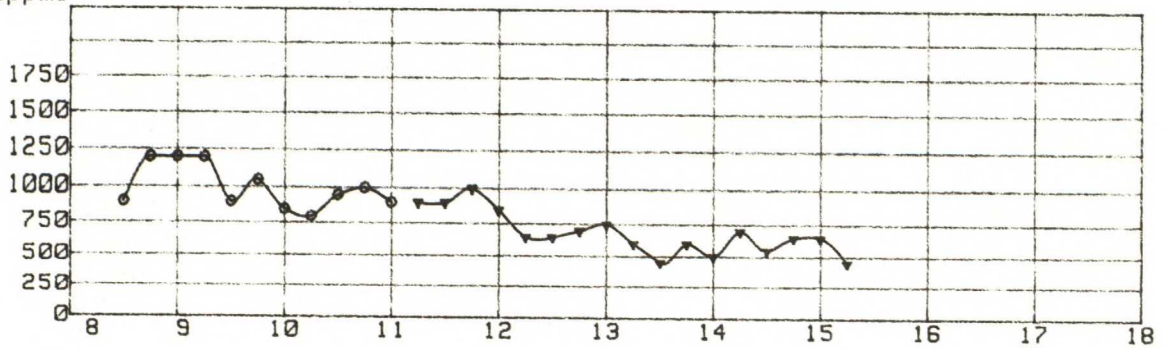
Happi [%]



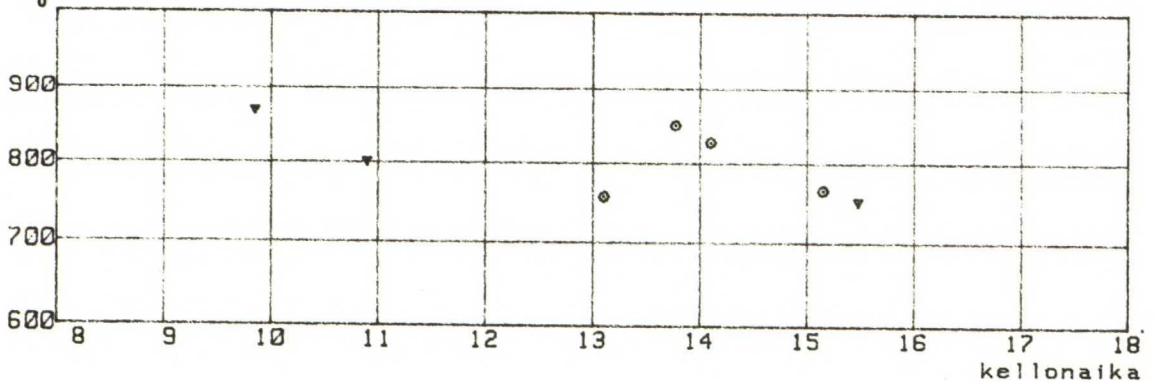
CO [%]



SO2 [ppm]



°C



Happi O2

kaasunäyte v=vasen, o=oikea

Palamattomat CO:na

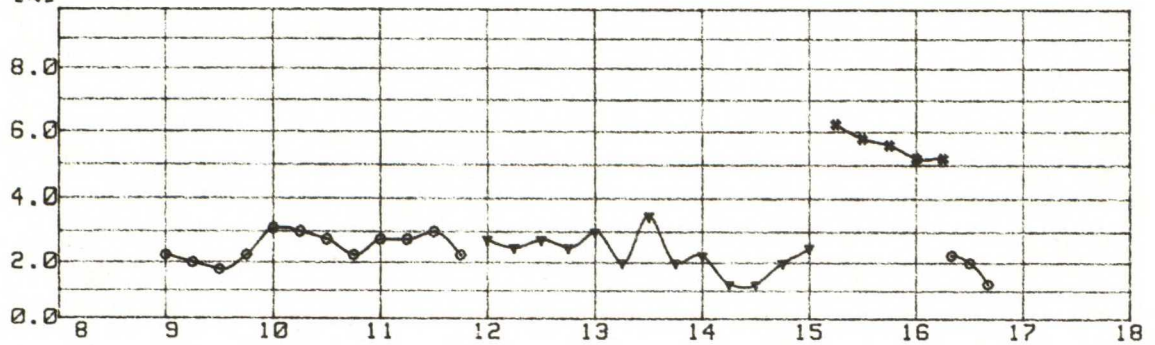
SO2 pitoisuus

H2S pitoisuus koko näytteenoton ajan =0

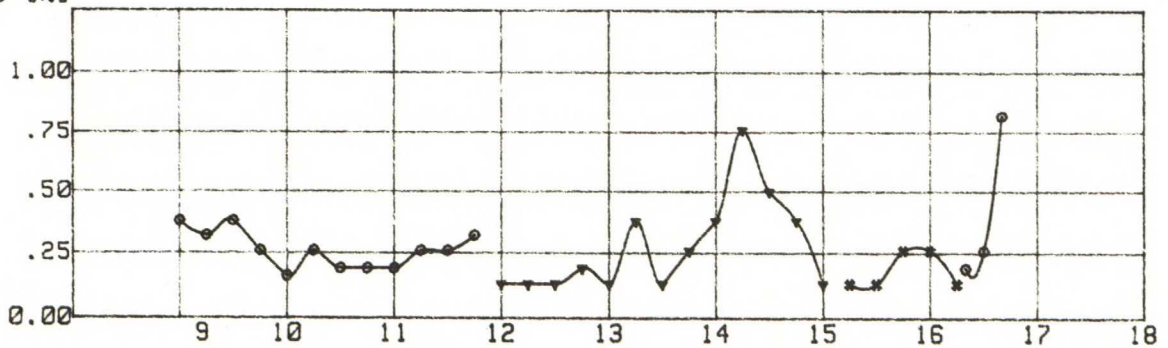
Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

Kaasunäyte Veitsiluoto Oy 8.9.1983

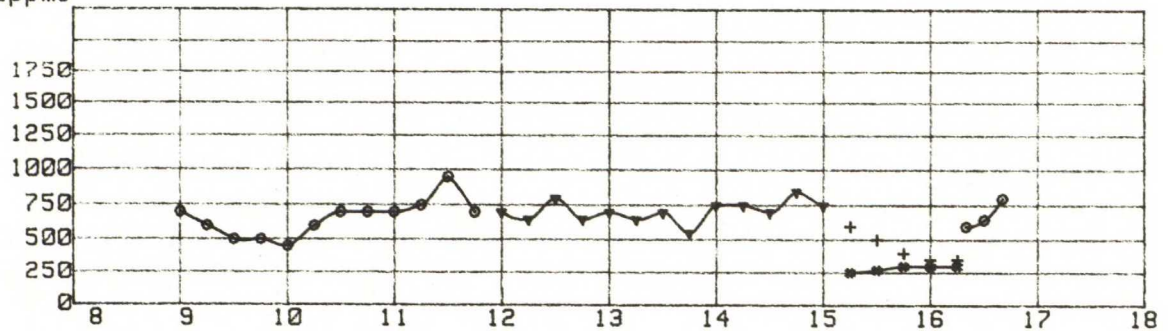
Happi [%]



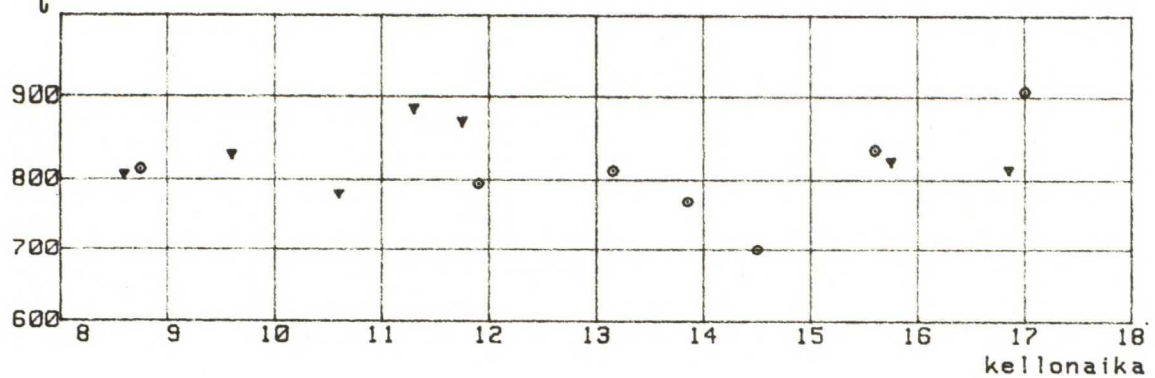
CO [%]



S02 [ppm]



°C



Happi O2

v=vasen, o=oikea, #=harpan jälkeen

Palamattomat CO:na

S02 pitoisuus

(H2S pitoisuus +merkillä)

Tulipesän lämpötila imupyrometrillä

Liitteet 8.1 - 8.8

Mikroskooppikuvia ultraäänipestyjen koerenkaitten
tulipesän puoleisesta pinnasta.

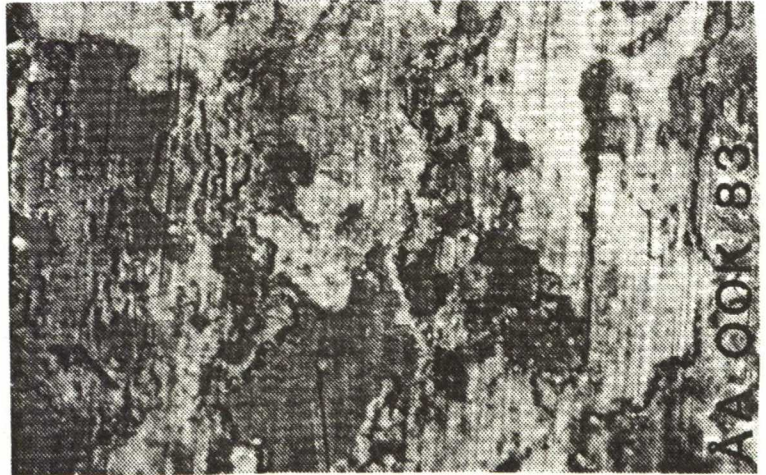
Oy Metsä-Botnia Ab liitteet 8.1 - 8.4

Oy Wilh. Schauman Ab liitteet 8.5 - 8.8

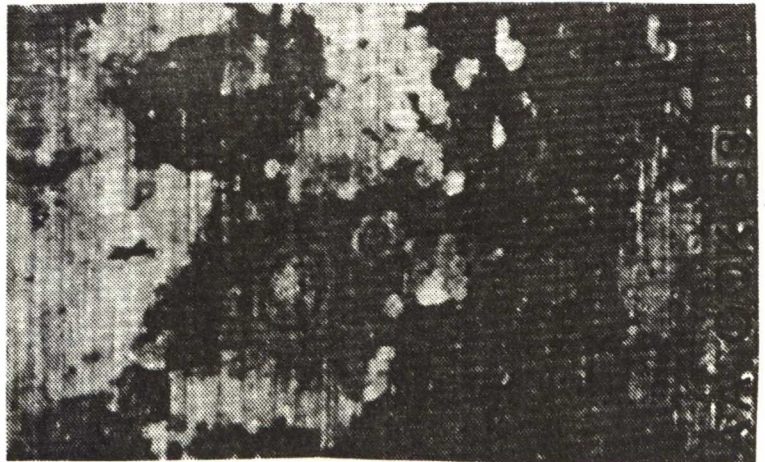
St 35.8 AIKA 8h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

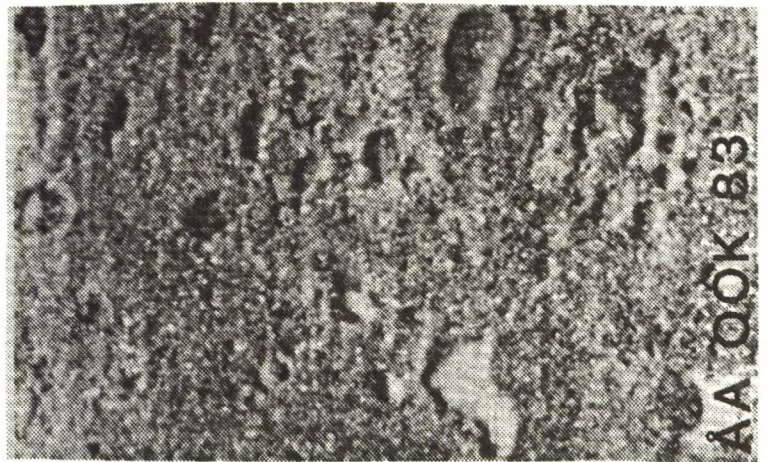
Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



Sondin lämpötila 570 °C



St 35.8 AIKA 24h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



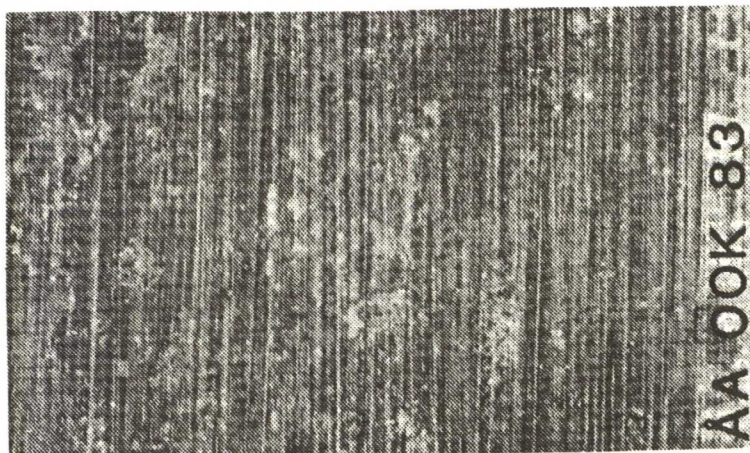
Sondin lämpötila 570 °C



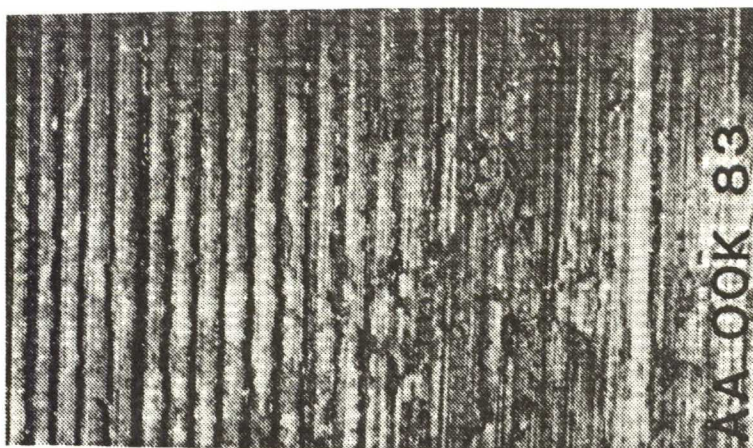
AISI 304 AIKA 8h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



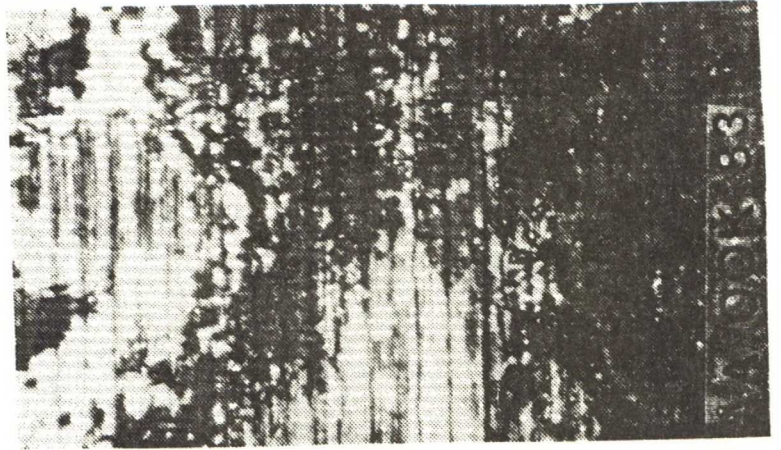
Sondin lämpötila 570 °C



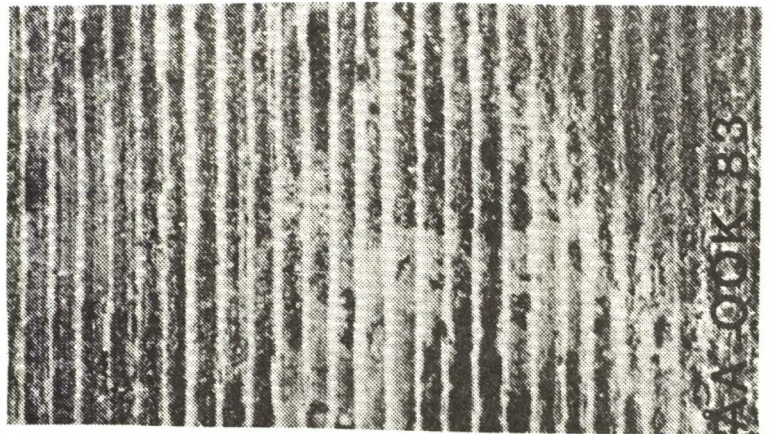
AISI 304 AIKA 24h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

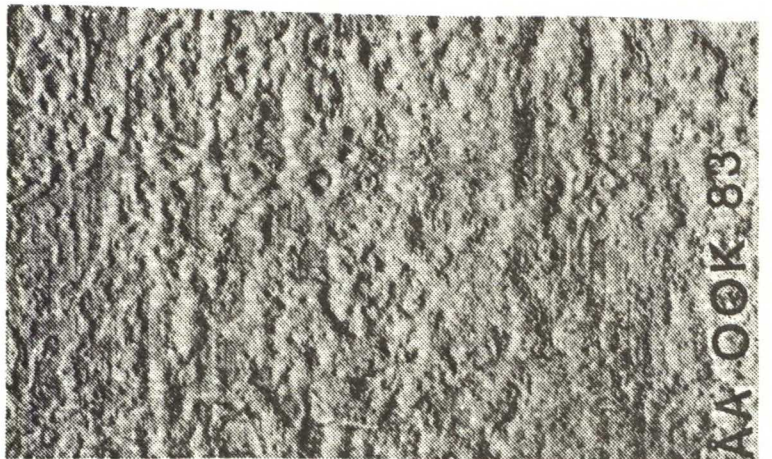
Sondin lämpötila 425 °C



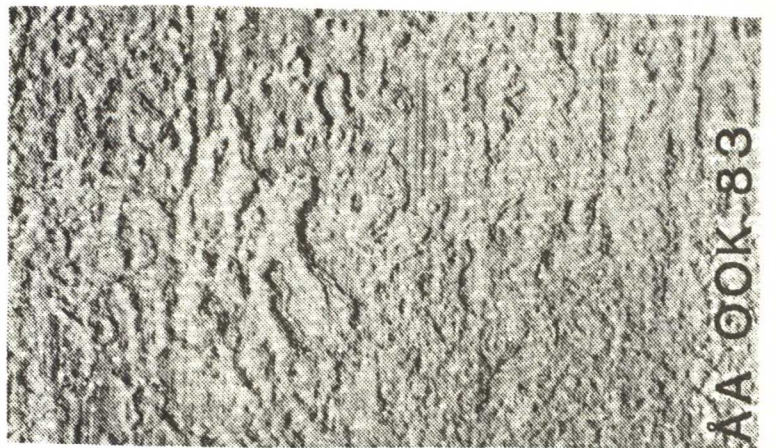
Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



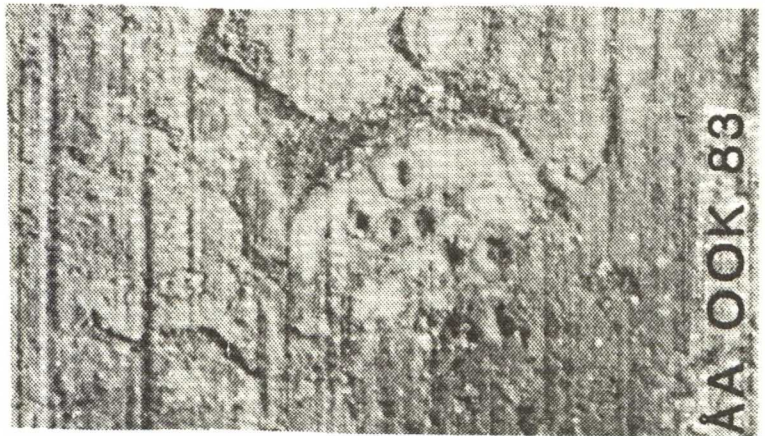
Sondin lämpötila 570 °C



St 35.8 AIKA 8h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

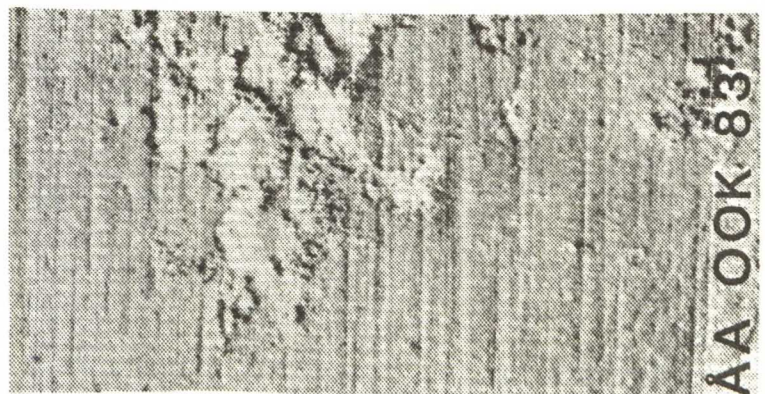
Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



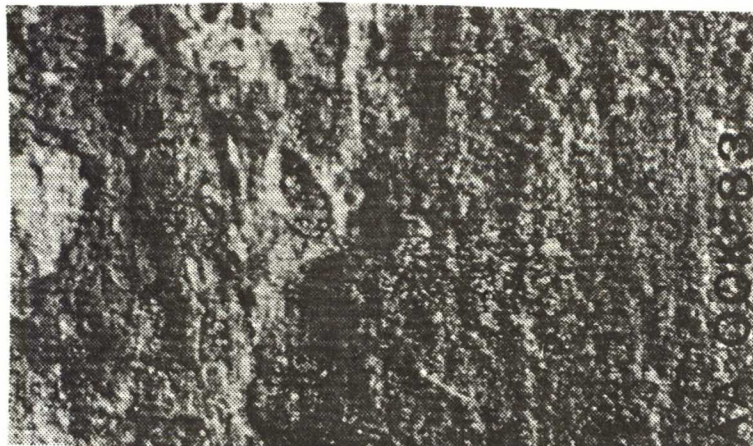
Sondin lämpötila 570 °C



St 35.8 AIKA 24h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

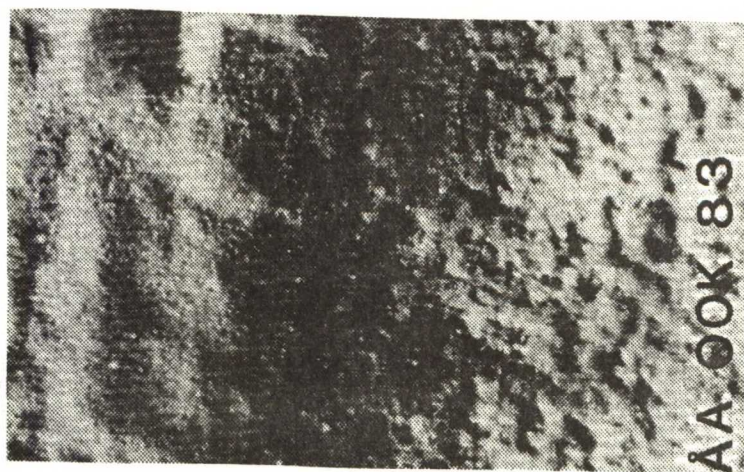
Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



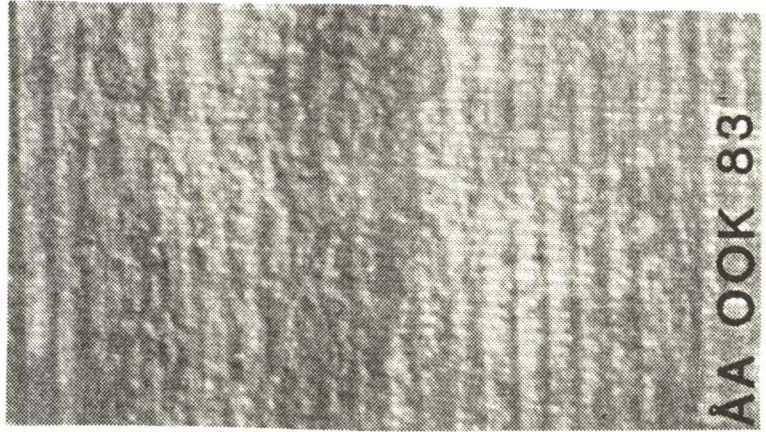
Sondin lämpötila 570 °C

Sondi tuhoutunut !

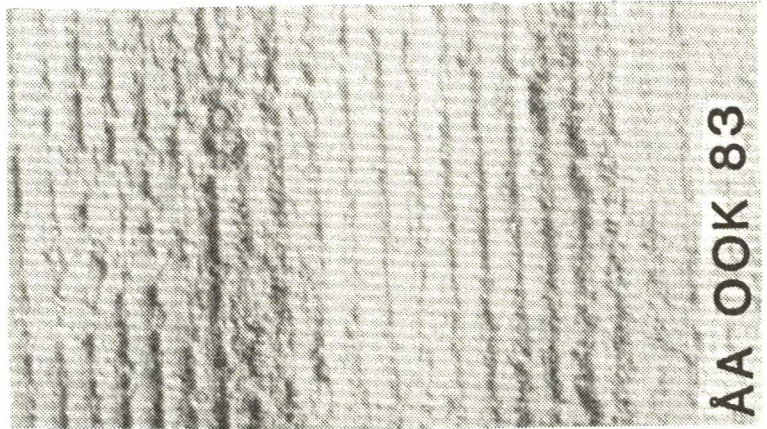
AISI 304 AIKA 8h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

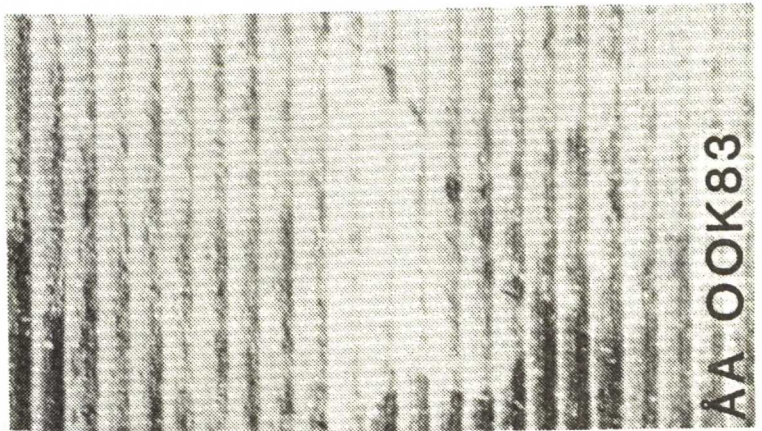
Sondin lämpötila 425 °C



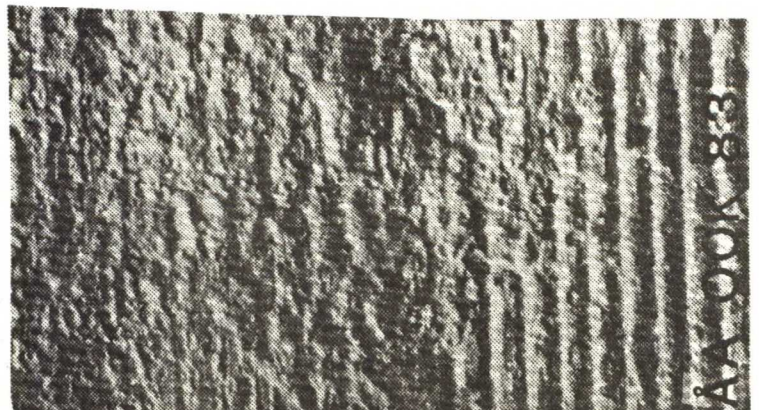
Sondin lämpötila 475 °C



Sondin lämpötila 525 °C



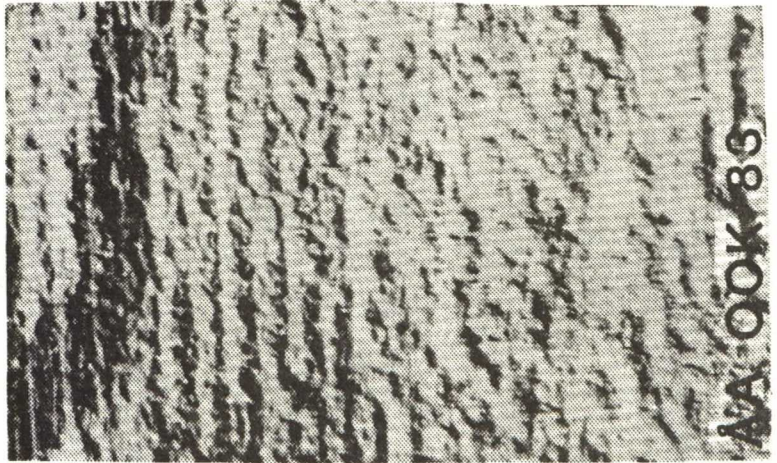
Sondin lämpötila 570 °C



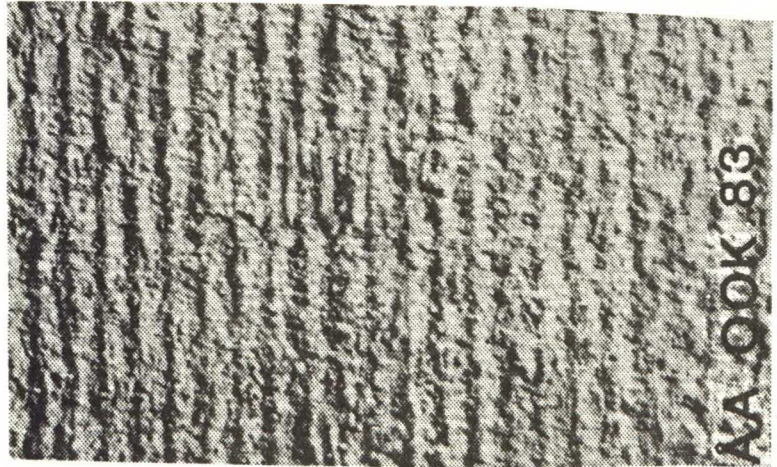
AISI 304 AIKA 24h

Mikroskooppikuva
suurennus 20 X

Sondin lämpötila 425 °C



Sondin lämpötila 475 °C



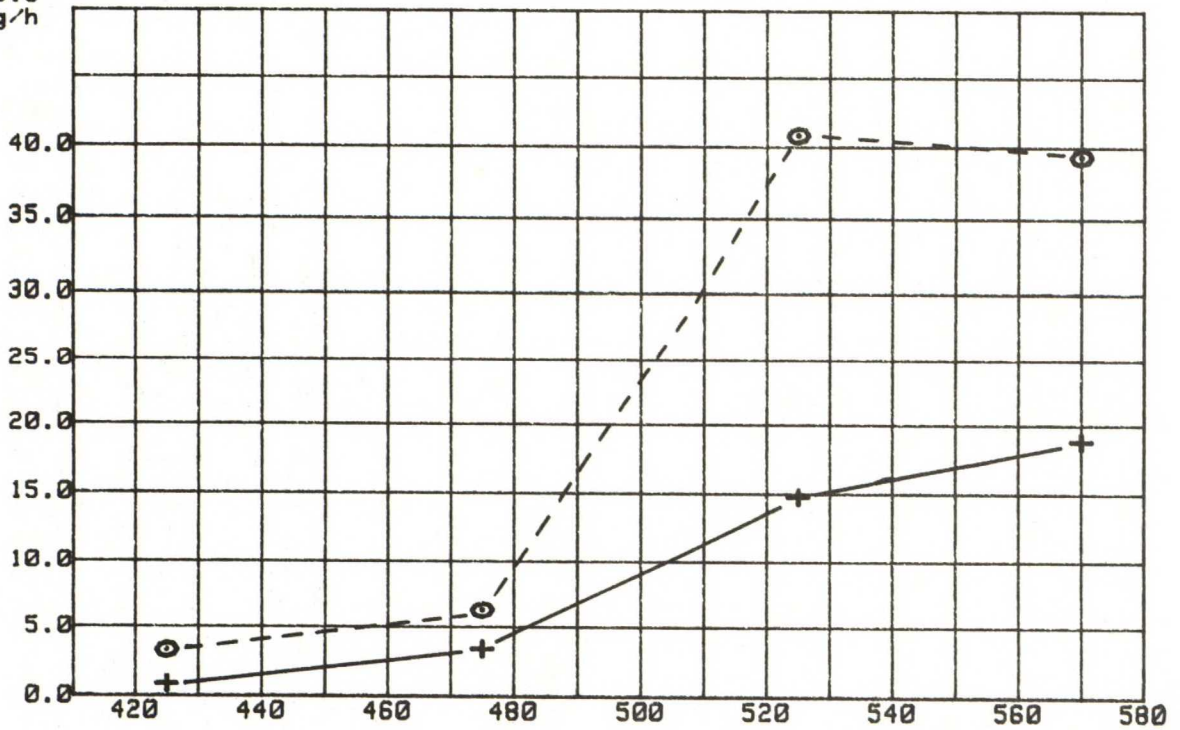
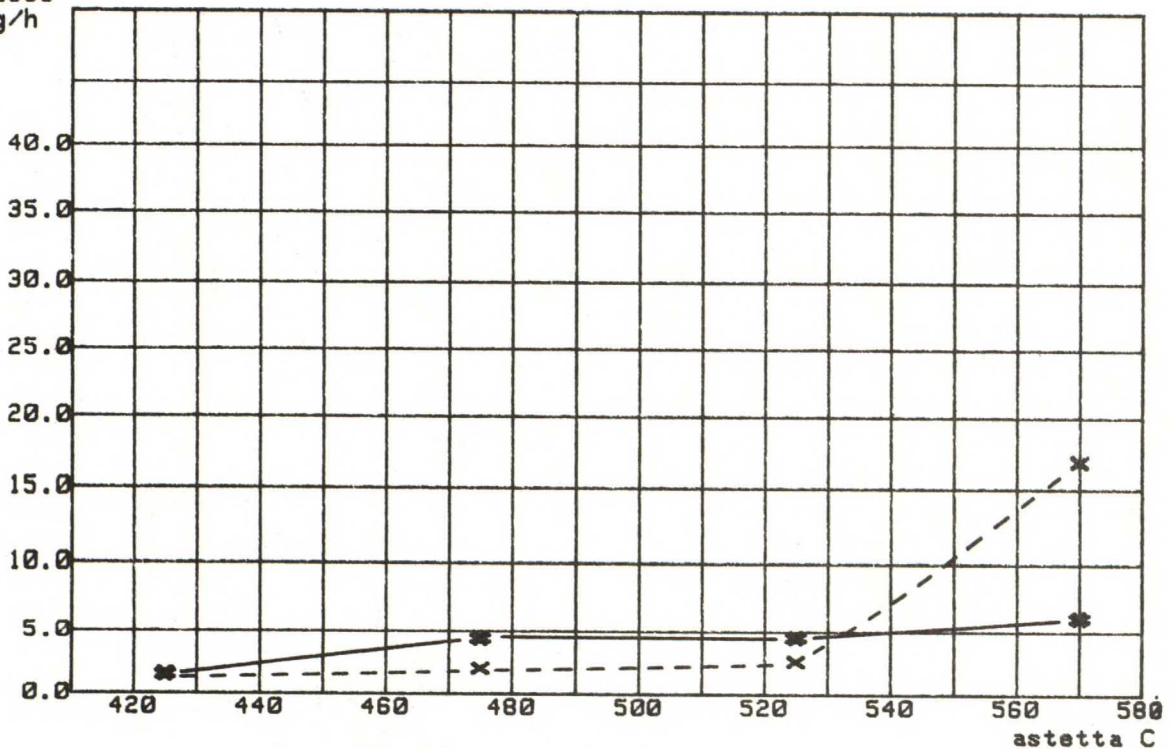
Sondin lämpötila 525 °C



Sondin lämpötila 570 °C

Sondi tuhoutunut !

Korroosionopeus lämpötilan funktiona [mg/h]

St 35.8
mg/h

SIS 2333
mg/h


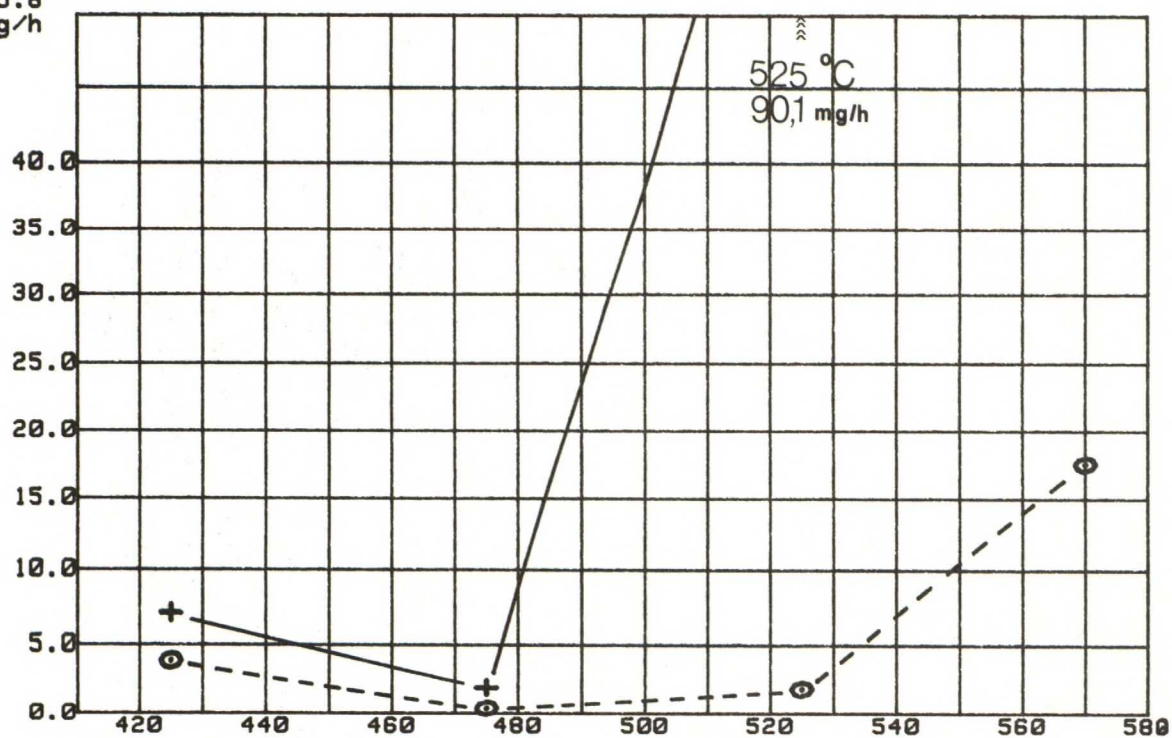
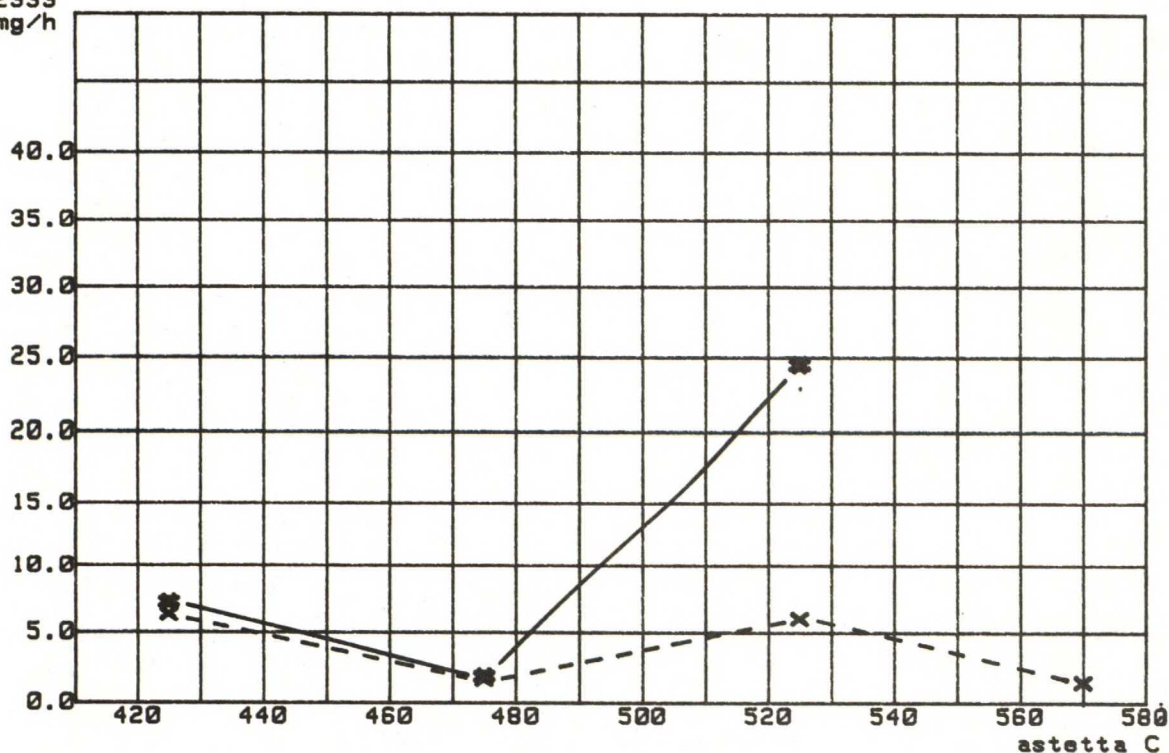
Oy METSÄ-BOTNIA Ab

8h St 35.8 0 SIS 2333 X viilvatyyppi -----

24h St 35.8 + SIS 2333 * viilvatyyppi —————

Piirretty Åbo Akademien tutkimusten perusteella.

Korroosionopeus lämpötilan funktiona [mg/h]

St 35.8
mg/hSIS 2333
mg/h

Oy WILH. SCHAUMAN Ab

8h St 35.8 0 SIS 2333 X viivatyyppi -----

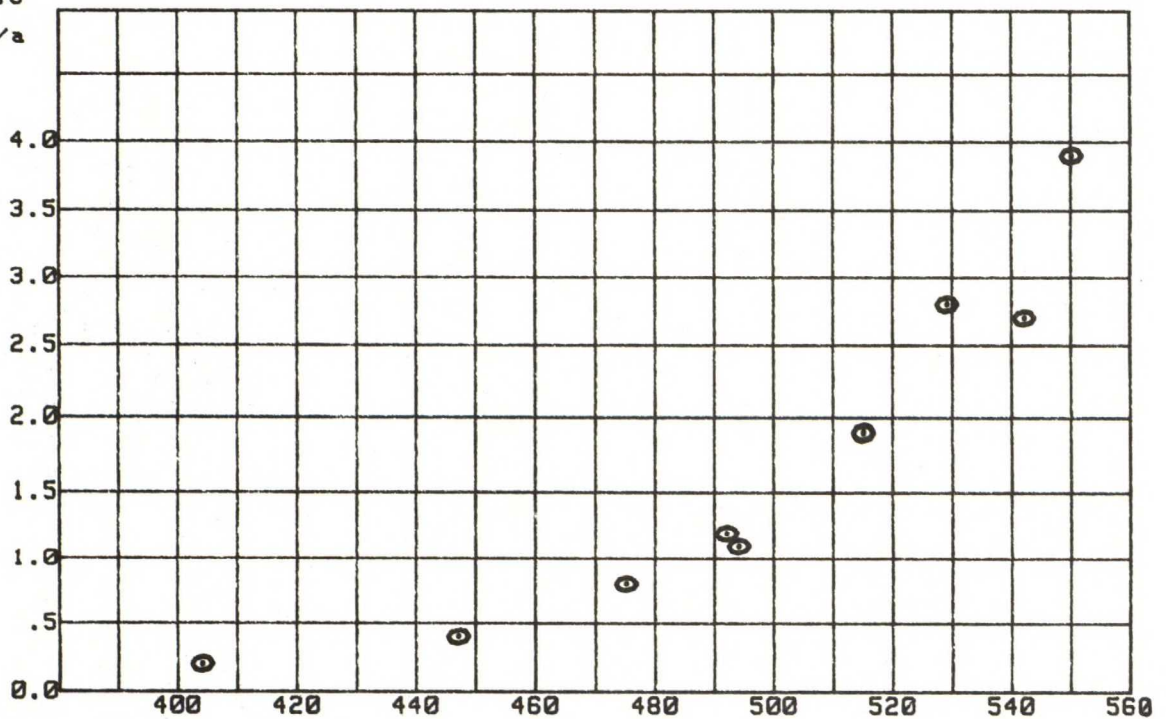
24h St 35.8 + SIS 2333 * viivatyyppi ———

Piirretty Åbo Akademien tutkimusten perusteella.

Korroosionopeus lämpötilan funktiona [mm/a]

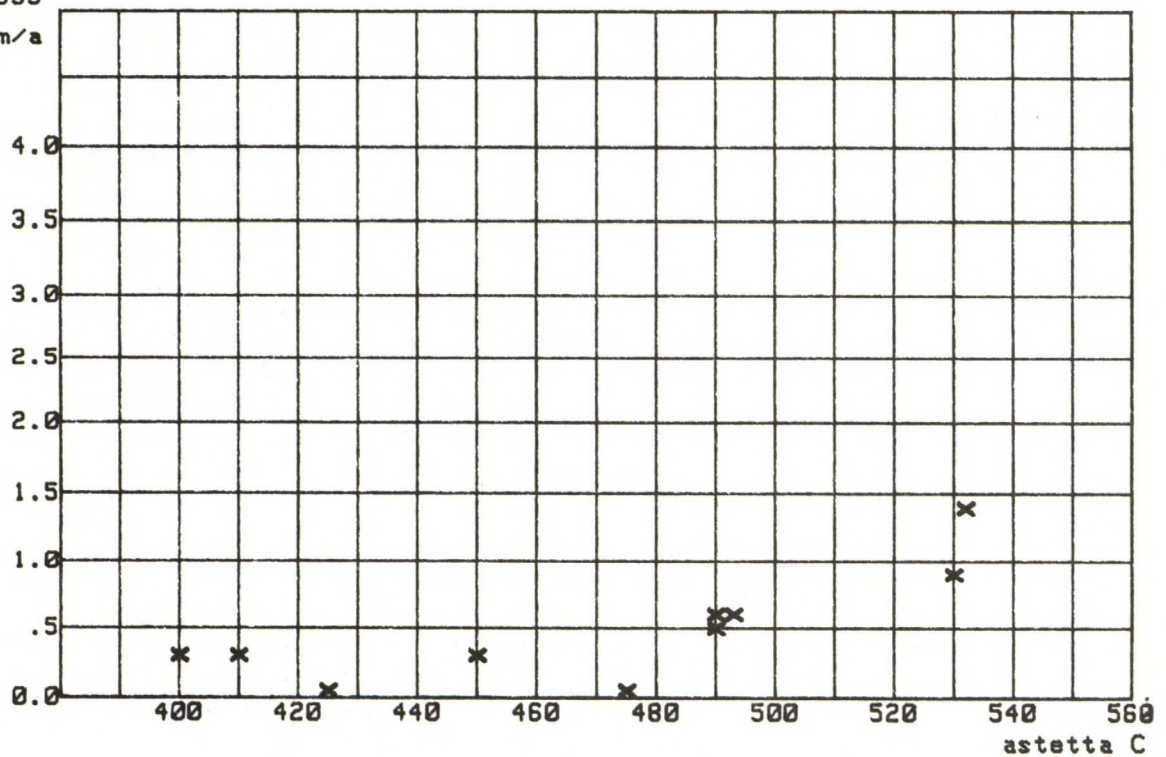
St 35.8

mm/a



SIS 2333

mm/a



Oy WILH. SCHAUMAN Ab

Merkinnot: 0 St 35.8 X SIS 2333

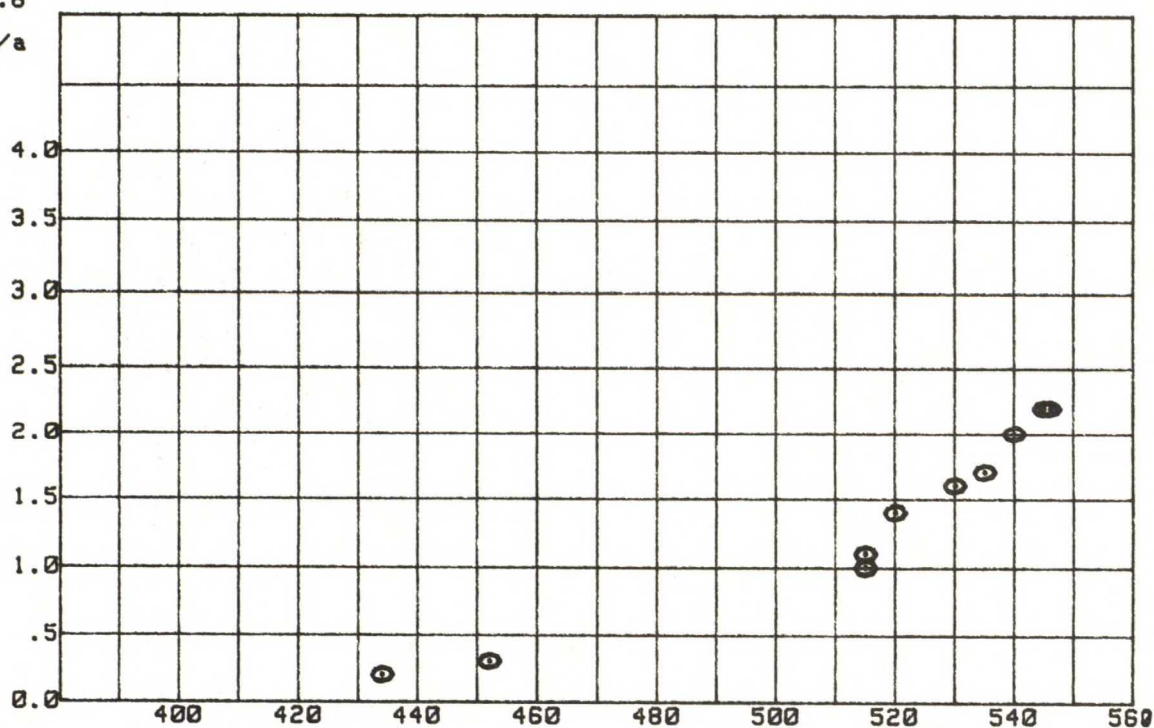
Tulokset saatu KCL:n pitkäaikaissondilla.

Huomaa, dimensiona käytetty mm/a.

Korroosionopeus lämpötilan funktiona [mm/a]

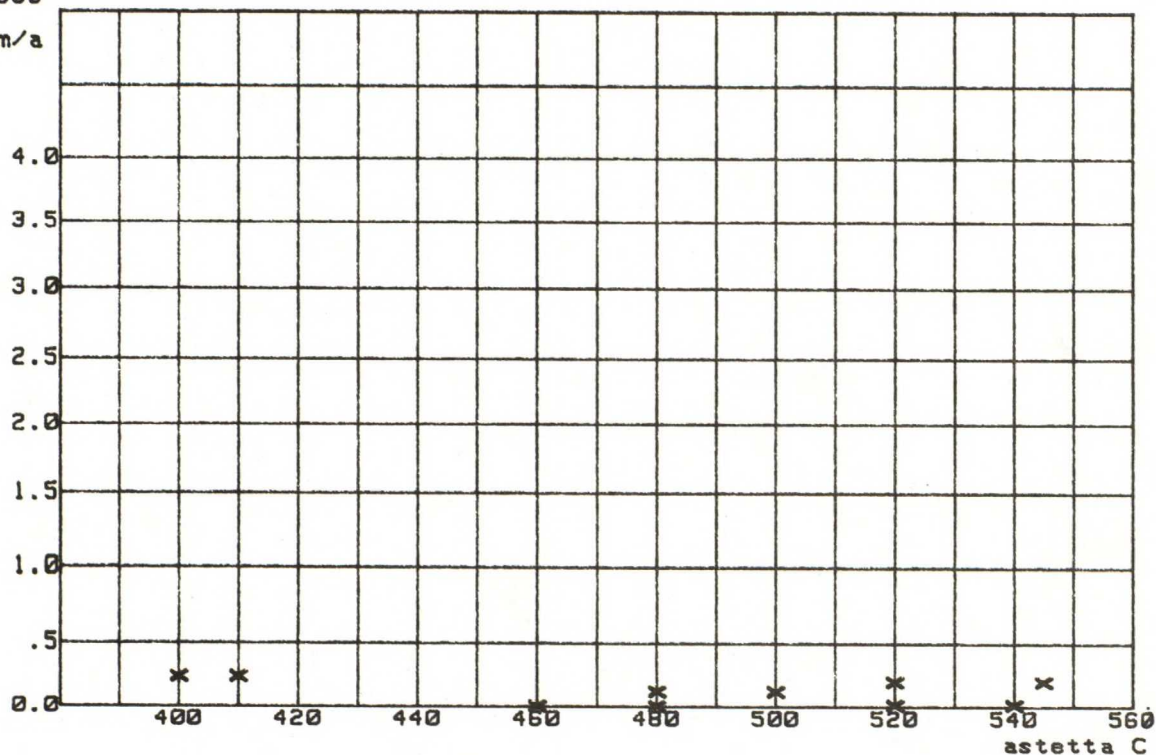
St 35.8

mm/a



SIS 2333

mm/a



astetta C

VEITSILUOTO Oy

Merkinnät: 0 St 35.8 X SIS 2333

Tulokset saatu KCL:n pitkäaikaissondilla.

Huomaa, dimensiona käytetty mm/a.